JOURNAL

DE

CHIMIE PHYSIQUE

ET DE

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 52 - 1955



PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

DONNÉES THERMODYNAMIQUES RELATIVES AUX ÉQUILIBRES ENTRE ISOAGGLUTININES α ET AGGLUTINOGÈNES A

par M[lle] MAVRIDÈS
(Institut de Biologie Physico-Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris)

Manuscrit reçu le 16-4-54

SOMMAIRE

Détermination des constantes intrinsèques des équilibres entre l'agglutinine α et les agglutinogènes A_1 et A_2, entre l'agglutinine α_1 et l'agglutinogène A_1, ainsi que des variations d'enthalpie, d'entropie et d'énergie libre correspondantes.

Ayant établi la réversibilité des équilibres entre les agglutinines anti-A et les agglutinogènes A, (*) nous allons maintenant déterminer les valeurs énergétiques caractéristiques de ces réactions. De même que S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser ([10]) qui ont étudié les réactions entre isoagglutinines β et agglutinogènes B, nous considérons la fixation des molécules d'agglutinine par les groupes agglutinogènes d'une manière tout à fait analogue à la liaison de protons aux groupes ionisables d'une protéine. La théorie est celle des combinaisons multiples dissociables. « On considère l'hématie comme une molécule multivalente se combinant avec un nombre de molécules d'agglutinine variable » suivant la concentration de l'agglutinine. Il est possible d'admettre qu'il n'y a pas d'interaction entre les groupes agglutinogènes qui sont suffisamment éloignés les uns des autres à la surface des hématies. Cela est d'autant plus raisonnable que l'on s'écarte davantage de la zone de saturation, en raison des dimensions des molécules d'agglutinine. Il s'introduit alors une simplification « dans la loi des combinaisons multiples quand tous les groupes réactifs sont statistiquement indépendants ».

Soit G un groupe agglutinogène et A une molécule d'agglutinine univalente. La constante intrinsèque de l'équilibre :

$$G + A \leftrightarrows GA \qquad (1)$$

est :



$$K = \frac{(GA)}{(G)\ (A)}$$

en identifiant concentrations et activités, et en considérant les groupes G comme des molécules indépendantes. « Cette constante supposée la même pour tous les *m* groupes agglutinogènes présents à la surface d'une hématie, est égale à la constante d'équilibre classique correspondant à la fixation d'une molécule d'agglutinine sur des hématies déjà à demi-saturées ».

Donnons ici la liste des notations que nous utiliserons. Ce sont, d'ailleurs, celles employées par S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser ([10]) :

- H — hématie.
- A — molécule d'agglutinine.
- G — groupe agglutinogène.
- m — nombre de groupes agglutinogènes situés sur l'hématie.
- K — constante intrinsèque de l'équilibre entre agglutinines et groupes agglutinogènes.
- N_t — nombre total des hématies par mm³.
- N_l — nombre des hématies libres par mm³ quand l'équilibre de l'agglutination est atteint.
- N_a — nombre des hématies agglutinées par mm³, c'est-à-dire $N_a = N_t - N_l$.
- τ — taux d'agglutination, c'est-à-dire rapport du nombre d'hématies agglutinées N_a au nombre total des hématies N_t.
- N_θ — nombre maximum d'hématies agglutinées par mm³ à θ° C dans un mélange (0,6 cm³ sérum + 0,3 cm³ suspension d'hématies).
- N'_4 — nombre maximum d'hématies agglutinées par mm³ à 4° par l'agglutinine restée libre en solution après une agglutination effectuée à 37°, 25° ou 4°.
- N_f — différence $N_4 - N'_4$, proportionnelle à l'agglutinine fixée par la totalité des hématies N_t.
- h — concentration en mole par litre de la totalité des hématies présentes dans le mélange (sérum + suspension d'hématies).
- a — concentration en mole par litre de l'agglutinine totale présente dans le mélange (0,6 cm³ sérum + 0,3 cm³ suspension d'hématies).
- (A) — concentration en mole par litre de l'agglutinine restée libre en solution une fois l'équilibre d'agglutination atteint.
- (G) — concentration en mole par litre des groupes agglutinogènes non combinés supposés indépendants.
- $(A)_f$ — concentration en mole par litre de l'agglutinine fixée.
- $(A)_f/N_t$ — mol. agglutinine fixée, en moyenne, par une hématie.
- φ — facteur de proportionnalité de N_4 et N'_4 à la concentration molaire de l'agglutinine $N_4 = \varphi.a$ et $N'_4 = \varphi.(A)$.

(*) S. Mavridès, *J. Chim. Phys.* (1954).

Nous allons à présent exprimer la loi d'actions des masses à l'aide de grandeurs accessibles expérimentalement. On a :

$$(GA) = (A)_f$$

et :

$$(G) = mh - (GA) = mh - (A)_f$$

d'où il résulte :

$$K(A) = \frac{(A)_f}{mh - (A)_f}$$

et :

$$\frac{h}{(A)_f} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m\ K(A)} \qquad (2)$$

La pente de la droite représentant les variations de $\frac{h}{(A)_f}$ en fonction de $\frac{1}{(A)}$ est inversement proportionnelle à K. En effet, m, nombre de groupes agglutinogènes accessibles d'une hématie, est supposé constant. Le rapport des pentes des droites obtenues à deux températures est donc égal au rapport inverse des constantes intrinsèques à ces deux températures. Utilisant la relation de VAN T'HOFF, on pourra en déduire la variation d'enthalpie de la combinaison agglutinine-agglutinogène. Il nous faut donc connaître h, $(A)_f$ et (A).

Or, expérimentalement, nous déterminerons N_t à l'aide de la technique de numération globulaire précédemment décrite : c'est le nombre total d'hématies par mm³.

Nous déterminerons aussi N'_4 : ayant mis en présence agglutinine et hématies à une certaine température, lorsque l'équilibre d'agglutination est atteint, c'est-à-dire lorsque le taux d'agglutination ne varie plus, il reste une certaine concentration (A) d'agglutinine libre en solution. Pour ne pas déplacer l'équilibre, on centrifuge le mélange à la température de la réaction. L'agglutinine libre (c'est-à-dire non fixée par les groupes agglutinogènes des hématies) reste dans le liquide surnageant. On la détermine en valeur relative, ainsi qu'il a été exposé dans le dosage de l'agglutinine : on désigne par N'_4 le nombre maximum d'hématies agglutinées à 4° par le surnageant. Dans la détermination de N'_4, il est nécessaire d'introduire une correction pour tenir compte de la dilution du sérum surnageant par la suspension d'hématies utilisée pour le dosage. Enfin, connaissant (toujours en valeur relative) la concentration initiale de l'agglutinine, soit N_4, et la concentration de l'agglutinine libre lorsque l'équilibre d'agglutination à une température déterminée est atteint, soit N'_4, on en déduit la concentration de l'agglutinine fixée par la totalité des hématies N_t soit :

$$N_f = N_4 - N'_4$$

Exprimons à présent la relation (2) :

$$\frac{h}{(A)_f} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m K(A)}$$

en fonction des données expérimentales. Nous avons :

$$h = \frac{N_t \cdot 10^6}{6 \cdot 10^{23}}$$

$$N_f = N_4 - N'_4 = \varphi \cdot (A)_f$$

$$N'_4 = \varphi \cdot (A)$$

D'où :

$$\frac{N_t}{N_f} = \frac{6 \cdot 10^{17}}{m \cdot \varphi} + \frac{6 \cdot 10^{17}}{m\ KN_4} \qquad (3)$$

Ayant établi précédemment que la combinaison des isoagglutinines des sérums d'individus B avec les agglutinogènes des hématies A est une réaction d'équilibre, nous vérifierons que la relation (3) s'applique, c'est-à-dire que la courbe représentant la fonction :

$$\frac{N_t}{N_f} = F\left|\frac{1}{N_4}\right| \qquad (4)$$

est bien une droite.

Si P_θ est la pente d'une telle droite tracée à la température θ° c, nous aurons alors :

$$\frac{P_{\theta_2}}{P_{\theta_1}} = \frac{K_{\theta_1}}{K_{\theta_2}}$$

Nous pourrons calculer la variation d'enthalpie ΔH de la réaction de combinaison, en admettant qu'elle est constante dans un petit intervalle de température, d'après la relation de VAN T'HOFF. On a :

$$-\Delta H = \log\left(\frac{P_{\theta_2}}{P_{\theta_1}}\right) \times 4{,}575\ \frac{T_1\ T_2}{T_2 - T_1} \qquad (5)$$

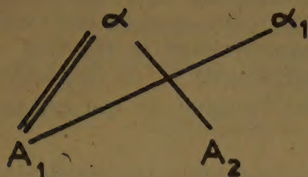
Nous pourrons enfin chercher à obtenir la valeur absolue de la constante K, ainsi que de la variation d'énergie libre et d'entropie correspondant à la formation du complexe agglutinine-agglutinogène. Pour calculer ces grandeurs, il est nécessaire de connaître le coefficient de proportionnalité φ entre le nombre maximum et la concentration absolue de l'agglutinine, ainsi que le nombre m de groupes agglutinogènes par hématie. Comme nous ne connaissons jusqu'à présent que les ordres de grandeurs de φ et de m, le calcul des constantes K doit être considéré comme une première approximation.

I

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTION D'ÉQUILIBRE ENTRE L'AGGLUTININE α ET L'AGGLUTINOGÈNE A_1

Nous avons montré que dans le sérum des individus du groupe B, il existe deux agglutinines différentes anti-A, en proportions et quantités variables, réa-

gissant avec les hématies A selon le schéma suivant :



Si l'on porte l'attention sur l'agglutinogène A_1 (le plus répandu), les sérums B se comporteront comme des mélanges variés de deux agglutinines différentes. Si l'on utilise de tels sérums pour étudier les équilibres d'agglutination obtenus avec l'agglutinogène A_1, les courbes représentant les variations de la fonction (4) : 1° ne sont pas des droites, en général ; 2° varient suivant les sérums, c'est-à-dire suivant les concentrations et proportions des agglutinines.

Si les agglutinines α et α_1 avaient les mêmes caractéristiques thermodynamiques, les groupes agglutinogènes A_1 étant indépendants les uns des autres, la fonction (4) serait représentée par une droite et le produit $(N_t/N_f)N'_4$ serait une constante, car pratiquement, étant donné la grandeur de *m*, la droite passerait par l'origine des axes de coordonnées. L'expérience nous a montré qu'il n'en était pas ainsi. Nous donnons, à titre indicatif, quelques résultats montrant que les courbes (4) ne sont pas des droites et varient suivant les sérums, c'est-à-dire suivant les quantités et proportions des deux agglutinines différentes α et α_1.

TABLEAU X

N° du sérum	N_4 $\times 10^{-3}$	N_t $\times 10^{-3}$	N'_4 $\times 10^{-3}$	N_t/N_f	$(1/N'_4)$ $\times 10^5$	$(N_t/N_f)N'_4$ X 10^{-5}
			à 37°			
22. 5.51	873	738	580	2,52	0,172	14,6
22. 5.51	873	821	579	2,79	0,173	16,2
22. 5.51	873	1.043	543	3,17	0,184	17,2
22. 5.51	873	1.292	492	3,39	0,203	16,7
			à 25°			
22. 5.51	873	570	305	1,00	0,33	3,07
22. 5.51	873	789	287	1,34	0,35	3,87
22. 5.51	873	1.193	248	1,91	0,40	4,73
22. 5.51	873	1.291	189	1,89	0,53	3,57
16.10.51	1.375	784	218	0,68	0,46	1,47
16.10.51	1.375	1.104	115	0,88	0,87	1,01
18. 1.51	809	641	79	0,88	1,26	0,69
18. 1.51	809	834	73	1,13	1,37	0,83

Or, il est assez difficile, dans ces cas, de déterminer les caractéristiques de chaque constituant (α et α_1) à partir des caractéristiques du mélange (sérum B) car on ne peut savoir s'il y a interaction entre les deux agglutinines, s'il y a compétition des deux agglutinines vis-à-vis du même agglutinogène A_1, ou bien si elles agissent de manière indépendante, c'est-à-dire sur des groupes différents.

Il est évidemment plus simple de séparer les deux agglutinines et de procéder à l'étude thermodynamique de l'équilibre agglutinogène-agglutinine au moyen d'une solution ne renfermant qu'une seule agglutinine.

Pour obtenir une solution d'agglutinine α, j'ai procédé de la manière suivante :

n cm³ de sérum B $+ \frac{n}{2}$ cm³ d'une suspension d'hématies A_2 de l'ordre de 3.10^6 hématies par mm³ et que nous appelons suspension 100 % sont agités à 4°. Une fois l'équilibre d'agglutination atteint, le mélange est centrifugé à 4° (pour ne pas modifier cet équilibre). L'agglutinat est lavé avec de la solution tampon (1) à 4° et centrifugé à nouveau à 4°. D'après le schéma théorique, l'agglutinine α est fixée par ces hématies A_2. Pour en obtenir une solution, il suffit de déplacer l'équilibre d'agglutination. Le culot de centrifugation est remis en suspension dans $\left(n + \frac{n}{2}\right)$ cm³ de solution tampon à 56°. Le mélange est agité 10 minutes dans un bain-marie à 56°. Les hématies se désagglutinent et l'agglutinine α passe en solution. Après centrifugation à 56°, on obtient une élution d'agglutinine α. Il faut vérifier que cette élution ne contient pas d'agglutinine α_1, entraînée mécaniquement dans le réseau formé par l'agglutinat. Pour cela, 0,6 cm³ d'élution + 0,3 cm³ d'hématies A_2 de concentration 100 % sont agités à 4°. Lorsque l'équilibre d'agglutination est atteint, on centrifuge. Le liquide surnageant n'agglutine pas les hématies A_1. C'est donc que l'élution obtenue ne contient que l'agglutinine α.

J'ai déterminé, à deux températures, 25° et 37°, la fonction (4) représentant la réaction entre l'agglutinine α et les hématies A_1 en titrant en valeur relative l'agglutinine fixée N_f et l'agglutinine libre N'_4 lorsque l'on fait varier la concentration de la suspension d'hématies N_t.

Les résultats obtenus avec trois élutions d'agglutinine α provenant de trois sérums B différents sont donnés dans le tableau XI. Si l'on porte en ordonnées les différentes valeurs de N_t/N_f et en abscisses les valeurs de $1/N'_4$, on doit, d'après l'équation (3), obtenir une droite, si les groupes agglutinogènes sont indépendants les uns des autres. Or, il résulte des valeurs

données dans le tableau XI que le produit $(N_t/N_f)N'_4$ est une constante, c'est-à-dire que la courbe représentant la fonction (4) est une droite passant pratiquement par l'origine des coordonnées. Nous avons aussi déterminé les meilleures droites calculées par la méthode des moindres carrés. Ces droites sont identiques, aux erreurs d'expériences près, à celles obtenues en imposant un passage par l'origine. Les valeurs des enthalpies obtenues par l'intermédiaire de ces deux méthodes sont égales. Le tableau XI indique la pente des droites représentant la fonction (4), et caractérisant la réaction entre agglutinine α et agglutinogène A_1, en imposant à ces droites un passage par l'origine, ce qui est tout à fait raisonnable.

La figure 2 représente ces résultats.

Tableau XI

Agglutinine α + hématies A_1

$N_4 \times 10^{-3}$	$N_t \times 10^{-3}$	$N'_4 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	N_t/N_f	$(1/N'_4) \times 10^5$	$(N_t/N_f)N'_4 \times 10^{-5}$
à 37°						
806	547	249	557	0,982	0,402	2,45
806	748	186	620	1,205	0,538	2,24
806	851	208	598	1,422	0,481	2,96
806	963	150	656	1,468	0,667	2,20
1.665	615	468	1.197	0,514	0,214	2,41
1.890	1.070	320	1.570	0,681	0,312	2,18
2.005	918	450	1.555	0,59	0,222	2,66
1.475	541	492	983	0,55	0,203	2,71
1.695	1.375	259	1.436	0,957	0,386	2,48
à 25°						
806	410	105	701	0,585	0,951	0,62
806	586	106	700	0,837	0,943	0,88
806	617	78	728	0,848	1,281	0,66
806	843	65	741	1,137	1,538	0,74
806	1.030	56	750	1,374	1,785	0,77
917	992	60	857	1,157	1,666	0,69
1.335	439	173	1.162	0,377	0,578	0,65
1.415	863	114	1.301	0,663	0,877	0,75
1.955	649	187	1.768	0,368	0,535	0,69
1.955	1.044	123	1.832	0,57	0,813	0,70

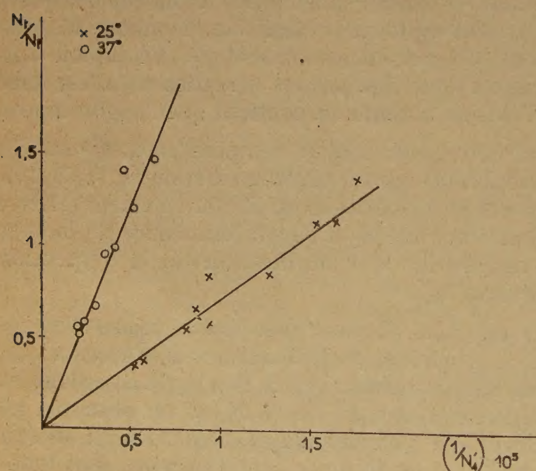


Fig. 2.

Détail d'une expérience.

a) *Détermination de N_4.*

Le témoin servant dans cette mesure contient 1 cm³ de solution tampon + 0,5 cm³ d'une suspension d'hématies A_1 80 %. Sur des prises effectuées dans trois tubes témoins à l'aide d'une pipette hématimétrique permettant de diluer 100 fois la suspension à l'aide de solution tampon, on compte sur l'hématimètre le nombre d'hématies compris dans le réseau.

Premier tube : 531 hématies sur 15 carrés et 339 hématies sur 10 carrés, soit 870 hématies sur 25 carrés d'hématimètre.

Deuxième tube : 485 hématies sur 15 carrés et 321 hématies sur 10 carrés, soit 806 hématies sur 25 carrés.

Troisième tube : 561 hématies sur 15 carrés et 351 hématies sur 10 carrés, soit 912 hématies sur 25 carrés.

Soit un total de 2.588 hématies sur 75 carrés.

Comme la numération globulaire nécessite une dilution 100, le témoin comporte en moyenne $\frac{2.588 \times 100}{75} = 3.450$ hématies par carré. Et comme le volume de réseau limité par ce carré d'hématimètre et l'épaisseur comprise entre la lamelle couvre-objet et l'hématimètre est de $\frac{1}{250}$ mm³ le témoin comporte :

$$N_t = 3.450 \times 250 \# 863.000 \text{ hématies par mm}^3.$$

L'agglutination est effectuée à 4° sur trois ampoules contenant un mélange de 1 cm³ de solution d'agglutinine α diluée 5 fois + 0,5 cm³ de suspension d'hématies A_1 80 %. Prises et lectures sont effectuées de même, avec la précaution d'utiliser des récipients et des solutions tampon préalablement portés à 4°. On compte :

Première ampoule: 349 hématies libres sur 15 carrés et 241 sur 10 carrés soit 590 hématies sur 25 carrés.

Deuxième ampoule : 360 hématies sur 15 et 225 sur 10, soit 585 hématies sur 25 carrés.

Troisième ampoule : 320 hématies sur 15 et 246 sur 10, soit 566 hématies sur 25 carrés.

Soit un total de 1.741 hématies libres sur 75 carrés.

$$N_l = \frac{1.741 \times 100 \times 250}{75} = 580.000 \text{ hématies libres par mm}^3$$

$$N_a = N_t - N_l = 283.000 \text{ hématies agglutinées par mm}^3$$

$$\tau = \frac{N_a}{N_t} = \frac{283.000}{863.000} = 0{,}32$$

$$N_4 = N_a \times 5 = 1.415.000$$

b) *Détermination de N_t.*

Dans l'expérience que nous décrivons, c'est la même suspension d'hématies qui est utilisée pour déterminer N_4 et pour l'équilibre d'agglutination à 25°, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire 1 cm³ de solution (d'agglutinine ou tampon) + 0,5 cm³ de suspension d'hématies 80 %. On a trouvé : N_t = 863.000 hématies par mm³. Sur une ampoule, on vérifie l'équilibre d'agglutination à 25° en mettant en présence 0,4 cm³ de solution d'agglutinine + 0,2 cm³ de suspension d'hématies A_1 80 % ; les lectures effectuées dans le cas exposé ici ont été : 521 hématies libres sur 25 carrés et 478 hématies libres sur 25 carrés soit 999 hématies libres sur 50 carrés.

$$N_l = \frac{999 \times 100 \times 250}{50} = 499.000 \text{ hématies libres par mm}^3$$

$$N_a = 863.000 - 499.000 = 364.000 \text{ hématies agglutinées par mm}^3$$

$$\tau = \frac{364.000}{863.000} = 0{,}42$$

Cette dernière détermination n'étant pas utilisée pour la connaissance des courbes $\frac{N_t}{N_f} = F\left[\frac{1}{N'_4}\right]$, on l'effectue sans chercher de précision, uniquement à titre de contrôle.

c) *Détermination de N'_4.*

Après divers tâtonnements et expériences inutilisables, on sait que l'ordre de grandeur de N'_4 est environ 100.000. Pour le déterminer avec précision, nous effectuons trois séries de mesures sur le même liquide surnageant.

1° — Agglutination à 4° par 0,4 cm³ de liquide surnageant obtenu après la centrifugation décrite plus haut + 0,2 cm³ d'une suspension d'hématies A_1 de concentration 25 %. Le nombre exact d'hématies contenues dans cette suspension est déterminé de la manière suivante :

1. 258 hématies sur 25 carrés et 248 hématies sur 25 carrés = 506 hématies sur 50 carrés ;

2. 310 hématies sur 25 carrés et 234 hématies sur 25 carrés = 544 hématies sur 50 carrés.

Soit 1.050 hématies sur 100 carrés d'où 263.000 hématies par mm³.

Le nombre d'hématies agglutinées à 4° est déterminé comme suit :

1. 202 hématies libres sur 25 carrés et 205 hématies libres sur 25 carrés ;

2. 189 hématies libres sur 25 carrés et 174 hématies libres sur 25 carrés.

Soit 770 hématies libres sur 100 carrés et 192.000 hématies libres par mm³.

Donc 263.000 — 192.000 = 71.000 hématies agglutinées par mm³.

$$\tau = 0{,}27$$

$$N'_4 = 71.000 \times 1{,}5 = 106.000$$

Il faut multiplier le résultat par le coefficient 1,5 car, dans cette détermination de l'agglutinine restée libre en solution, on a effectué une dilution 1,5 (0,4 cm³ de liquide surnageant ont été ajoutés à 0,2 cm³ d'une suspension d'hématies : $\frac{0{,}6}{0{,}4} = 1{,}5$).

2° — On effectue une expérience en tous points identique à la précédente, mais en utilisant une suspension d'hématies A_1 de concentration 40 %. Le témoin 40 % comporte 408.000 hématies par mm³.

Après agglutination à 4°, il reste 333.000 hématies libres par mm³, d'où 75.000 hématies agglutinées par mm³. $\tau = 0{,}15$.

$$N'_4 = 75.000 \times 1{,}5 = 112.000$$

3° — On effectue une agglutination à 4° en mettant en présence 0,4 cm³ de liquide surnageant et 0,04 cm³ d'une suspension d'hématies A_1 de concentration 100 %. Ici, le témoin 100 % comporte 301.000 hématies par mm³. Après agglutination à 4°, il reste 188.000 hématies libres par mm³, d'où 113.000 hématies agglutinées par mm³, $\tau = 0{,}37$.

Ici : $N'_4 = 113.000 \times 1{,}1 = 124.000$

En moyenne :

$$N'_4 = \frac{106.000 + 112.000 + 124.000}{3} = 114.000$$

Nous voyons donc les différentes étapes de ce travail expérimental. On peut les résumer ainsi :

1. il faut connaître le sous-groupe (A_1 ou A_2) des hématies A utilisées ;

2. il faut séparer les agglutinines α et α_1 existant simultanément dans le sérum des individus appartenant au groupe B ;

3. il faut doser l'élution d'agglutinine α obtenue afin de pouvoir préciser la concentration au moment de chaque expérience ;

4. il faut enfin déterminer ces droites $\frac{N_t}{N_f} = F\left[\frac{1}{N'_4}\right]$ point par point, d'abord en tâtonnant puis avec précision. C'est ainsi que dans l'expérience que nous venons de décrire en détail, nous avons déterminé :

$$N_4 = 1.415.000$$
$$N_t = 863.000$$
$$N'_4 = 114.000$$

D'où :

$$N_f = 1.301.000$$
$$N_t/N_f = 0{,}663$$
$$(1/N'_4) \times 10^5 = 0{,}877$$
$$[N_t/N_f]\ N'_4 \times 10^{-5} = 0{,}75$$

Les pentes des droites obtenues en imposant un passage par l'origine des coordonnées sont en moyenne :

$$\text{A } 37^\circ \quad [N_t/N_f]\ .\ N'_4 \times 10^{-5} = 2{,}47 \pm 0{,}25$$
$$\text{A } 25^\circ \quad [N_t/N_f]\ .\ N'_4 \times 10^{-5} = 0{,}71 \pm 0{,}07$$

et d'après l'équation (3) :

$$\frac{K_{25}}{K_{37}} = \frac{2{,}47}{0{,}71} = 3{,}47$$

On peut donc calculer l'enthalpie ΔH de la réaction d'après la formule de VAN T'HOFF, en admettant que ΔH est constant dans le petit intervalle de température (25°-37°). On a :

$$-\Delta H = 19.000\ (\pm\ 3.000) \text{ calories g.}$$

Enfin, les meilleures droites calculées par la méthode des moindres carrés ont, comme pentes :

$$\text{A } 37^\circ \quad (2{,}20 \pm 0{,}12)\ 10^5$$
$$\text{A } 25^\circ \quad (0{,}75 \pm 0{,}08)\ 10^5$$

l'enthalpie de réaction calculée d'après ces valeurs est :

$$-\Delta H = 16.400\ (\pm\ 2.500) \text{ calories g.}$$

II

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTION D'ÉQUILIBRE ENTRE L'AGGLUTININE α_1 ET L'AGGLUTINOGÈNE A_1

Les sérums des individus appartenant au groupe B contenant des mélanges en proportions variables des deux agglutinines α et α_1 nous allons, comme précédemment, essayer d'obtenir une solution ne renfermant que l'agglutinine α_1, en éliminant l'agglutinine α des sérums B à l'aide d'hématies A_2. Il suffit pour cela d'agiter à 4° n cm³ de sérum + $\frac{n}{2}$ cm³ d'hématies A_2 de concentration 100 %. Lorsque l'équilibre d'agglutination est atteint, le mélange est centrifugé à 4°. Le liquide surnageant ne contient que l'agglutinine α_1, comme on peut le vérifier en constatant qu'il ne provoque pas d'agglutination des hématies A_2.

En opérant exactement de la même manière que pour l'agglutinine α, et cela sur de l'agglutinine α_1 provenant de divers sérums B (donc à des concentrations variables), j'ai montré que les courbes représentant les variations de la fonction (4) à 25° et 37° sont des droites passant pratiquement par l'origine des coordonnées. C'est dire que l'équation (3) caractérise effectivement la réaction d'équilibre entre l'agglutinine α_1 et l'agglutinogène A_1, et que les groupes agglutinogènes des hématies se comportent comme s'ils étaient indépendants les uns des autres.

Le tableau XII résume les résultats obtenus avec cinq solutions différentes d'agglutinine α_1 provenant de trois échantillons de sérums B. Les concentrations de ces solutions varient depuis $N_4 = 608.000$ à $N_4 = 1.348.000$.

TABLEAU XII

Agglutinine α_1 + hématies A_1

$N_4 \times 10^{-3}$	$N_t \times 10^{-3}$	$N'_4 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	N_t/N_f	$(1/N'_4) \times 10^5$	$[N_t/N_f]\ N'_4 \times 10^{-5}$
			à 37°			
658	890	614	44	20,2	0,163	124
676	824	630	46	17,9	0,159	112
676	853	613	63	13,5	0,163	83
676	1.425	588	88	16,2	0,170	95
676	2.235	571	105	21,3	0,175	122
738	292	720	18	16,2	0,139	116
738	576	699	39	14,8	0,143	103
738	904	686	52	17,4	0,146	119
1.006	237	985	21	11,3	0,101	111
			à 25°			
608	763	387	221	3,45	0,259	13,3
622	358	477	145	2,47	0,210	11,8
658	487	471	187	2,61	0,212	12,3
680	1.003	372	308	3,25	0,269	12,1
683	1.725	287	396	4,36	0,348	12,5
706	874	399	307	2,85	0,251	11,3
714	728	440	274	2,66	0,227	11,7
738	1.046	398	340	3,08	0,251	12,2
744	463	525	219	2,11	0,190	11,1
1.348	1.405	644	704	1,99	0,155	12,8

La figure 3 représente ces résultats.

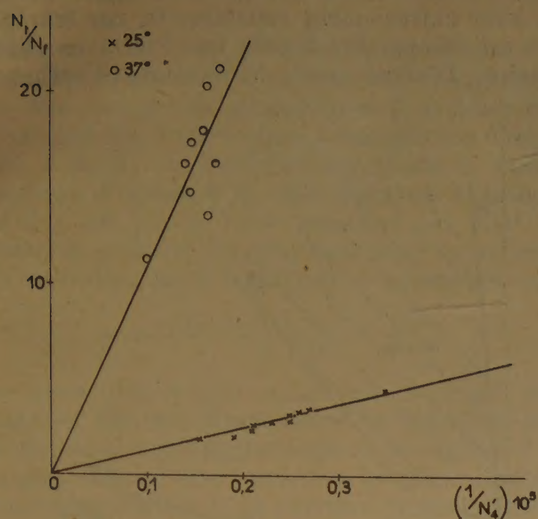


Fig. 3.

Les pentes des droites obtenues en imposant un passage par l'origine des coordonnées sont, en moyenne :

A 37° $[N_t/N_f] \cdot N'_4 \times 10^{-5} = 109 \pm 13$
A 25° $[N/_tN_f] \cdot N'_4 \times 10^{-5} = 12{,}1 \pm 0{,}64$

et d'après l'équation (3) :

$$\frac{K_{25}}{K_{37}} = \frac{109}{12{,}1} = 9{,}0$$

De même que précédemment, on peut calculer l'enthalpie ΔH de la réaction d'après la formule de VAN T'HOFF ; en admettant que ΔH est constant dans le petit intervalle de température (25°-37°), on a : $- \Delta H = 33.500 \ (\pm \ 2.500)$ calories g.

Les pentes des droites calculées par la méthode des moindres carrés sont :

A 37° $(100 \pm 2) \cdot 10^5$
A 25° $(13{,}0 \pm 0{,}16) \cdot 10^5$

L'enthalpie de réaction calculée d'après ces valeurs est : $- \Delta H = 31.000 \ (\pm \ 500)$ calories g.

III

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTION D'ÉQUILIBRE ENTRE L'AGGLUTININE α ET L'AGGLUTINOGÈNE A_2

La fréquence des hématies du sous-groupe A_2 étant faible (20 à 25 % des hématies du groupe A), j'ai limité ce travail à l'étude de la fonction (4) à la seule température de 25°.

L'agglutinine α est obtenue par élution, ainsi qu'il a été indiqué dans l'étude de la réaction entre agglutinine α et hématies A_1.

Ces déterminations ont été effectuées à l'aide de deux élutions d'agglutinine α provenant de deux sérums B différents. J'ai eu, d'autre part, à ma disposition un sérum ne renfermant pratiquement pas d'agglutinine α_1. L'étude de ce sérum au moyen d'hématies A_2 présente les mêmes caractéristiques que les élutions d'agglutinine α. On peut en conclure que les valeurs ainsi déterminées caractérisent effectivement la fixation de l'agglutinine α aux hématies A_2, puisque les pentes des droites $\frac{N_t}{N_f} = F\left[\frac{1}{N'_4}\right]$ que l'on obtient (et par conséquent l'enthalpie de la réaction) sont les mêmes lorsque l'agglutinine α se trouve dans un sérum ou bien dans une élution. Quels que soient les composés accompagnant l'agglutinine α, pourvu que cette agglutinine ne soit pas modifiée et que les hématies ne soient pas lysées lorsque l'on met en présence de l'agglutinine α et des hématies A_2, la réaction d'équilibre qui a lieu est caractérisée par les valeurs que nous avons déterminées.

Comme précédemment, la réaction entre agglutinine α et agglutinogène A_2 a été étudiée à l'aide de la fonction (4). A 25°, cette fonction est représentée par une droite passant par l'origine des coordonnées. Les résultats sont résumés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Agglutinine α + hématies A_2 à 25° C

$N_4 \times 10^{-3}$	$N_t \times 10^{-3}$	$N'_4 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	N_t/N_f	$(1/N'_4) \times 10^5$	$[N_t/N_f] \cdot N'_4 \times 10^{-5}$
Élution						
315	857	94	221	3,88	1,06	3,64
630	541	231	399	1,35	0,43	3,13
630	720	189	441	1,63	0,53	3,09
630	841	180	450	1,87	0,55	3,37
905	894	233	672	1,33	0,43	3,10
Sérum						
580	956	150	430	2,22	0,66	3,34
580	1.172	128	452	2,60	0,78	3,33

La figure 4 représente ces résultats.

La pente de la droite obtenue en imposant un passage par l'origine des coordonnées est en moyenne :

A 25° $[N_t/N_f] \cdot N'_4 \times 10^{-5} = 3{,}28 \pm 0{,}18$

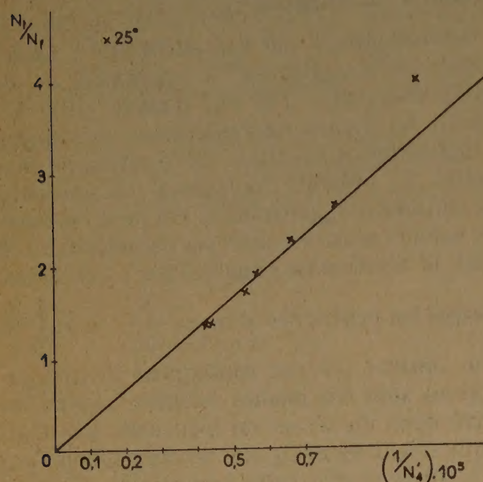


Fig. 4.

IV

COMPARAISON DES AGGLUTININES α ET α_1

Le tableau XIV rassemble tous les résultats obtenus concernant les réactions respectives des agglutinines α et α_1 en présence des agglutinogènes A_1 et A_2.

TABLEAU XIV

	$\alpha + A_1$	$\alpha_1 + A_1$	$\alpha + A_2$
$[N_t/N_f] \cdot N'_4 \times 10^{-5}$ à 37°.	2,47 ± 0,25	109 ± 13	
$[N_t/N_f] \cdot N'_4 \times 10^{-5}$ à 25°.	0,71 ± 0,07	12,1 ± 0,64	3,28 ± 0,18
— ΔH en calories g	19.000 (± 3.000)	33.500 (± 2.500)	

La figure 5 donne une représentation graphique de ces résultats.

La principale cause d'incertitude concernant les valeurs trouvées pour les enthalpies réside en ceci : les mesures ne peuvent pas porter sur un domaine considérable de concentration. La méthode expérimentale utilisée comporte des limites inhérentes au matériel employé. Il est, par exemple, tout à fait illusoire d'essayer d'étendre au-delà de ce qui a été fait le domaine d'étude de l'agglutinine α_1 à 37°, en raison de la très faible affinité de cette agglutinine pour l'agglutinogène A_1 à cette température. Néanmoins, les résultats obtenus pour les agglutinines α et α_1 sont extrêmement satisfaisants, car leur précision est comparable à celle que l'on a en chimie ordinaire. D'autre part, les valeurs d'enthalpies

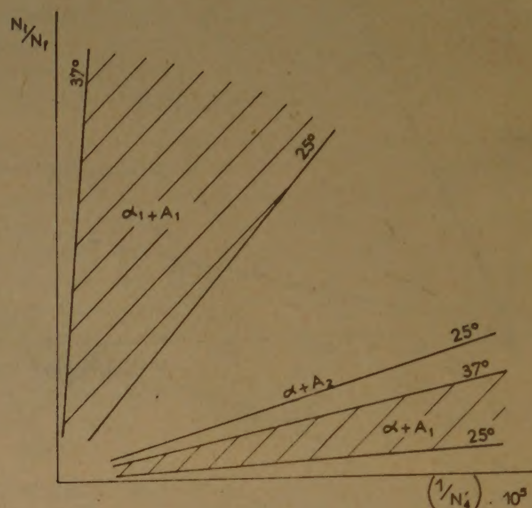


Fig. 5.

obtenues imposent aux droites représentatives de la fonction (4) un passage par l'origine des coordonnées, ce qui est tout à fait raisonnable étant donné les ordres de grandeur de *m* et de φ comme nous allons le montrer.

Des observations qualitatives avaient fait constater la différence essentielle entre les agglutinines α et α_1, d'après la différence de leur comportement vis-à-vis des agglutinogènes A_1 et A_2. Ces résultats quantitatifs (et la figure 5) montrent à quel point ces agglutinines sont profondément différentes entre elles, même à l'égard du même agglutinogène.

Il reste à tenter d'obtenir un ordre de grandeur de la constante d'équilibre entre agglutinogènes A et agglutinines α et α_1. D'après la relation (3) :

$$\frac{N_t}{N_f} = \frac{6 \times 10^{17}}{m \cdot \varphi} + \frac{6 \times 10^{17}}{m\ K\ N'_4}$$

Pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre K, il faut donc avoir un ordre de grandeur de ces deux coefficients *m* et φ.

D'après les données de KABAT [28], et d'après celles de Y. JACQUOT-ARMAND et S. FILITTI-WURMSER [29] qui ont déterminé la quantité d'azote de l'agglutinine β fixée par l'agglutinogène B, il est possible de connaître approximativement la concentration molaire absolue de l'agglutinine α d'un sérum. Connaissant par ailleurs le N_4 de ce sérum, on peut

en déduire φ. Il nous semble raisonnable, compte tenu de ces données diverses, d'admettre pour φ la valeur 10^{14}.

Connaissant φ, il est possible de déterminer m en faisant le rapport entre la quantité d'agglutinine fixée dans la zone de saturation et le nombre total N_t des hématies. Par exemple, à une solution d'agglutinine α de $N_4 = 2.457.000$, on ajoute à 4°, une suspension d'hématies A_1 telle que dans le mélange final il y ait $N_t = 7.350$ hématies par mm³. En divisant la quantité d'agglutinine fixée au voisinage de la saturation par le nombre N_t des hématies, on a :

$$m = \frac{(N_4 - N'_4) \times 6 \times 10^{17}}{\varphi \cdot N_t}$$

Nous avons trouvé pour m des valeurs variant entre 200.000 et 660.000. Etant donné la définition de m (nombre de groupes agglutinogènes accessibles d'une hématie), il nous faut considérer la valeur limite de la zône de saturation. C'est pourquoi on peut admettre pour m la valeur 7×10^5.

Portant cette valeur dans la relation (3) et supposant l'agglutinine univalente, on en déduit les valeurs approximatives des constantes d'équilibre, et enfin l'énergie libre ΔF et l'entropie ΔS de fixation des agglutinines α par les agglutinogènes A.

$$-\Delta F = \frac{R}{J} T \text{ Log. } K$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} [\Delta H - \Delta F]$$

Le tableau XV indique ces caractéristiques thermodynamiques.

TABLEAU XV

Constantes thermodynamiques	$\alpha + A_1$	$\alpha + A_2$	$\alpha_1 + A_1$
ΔH calories g ..	— 19.000		— 33.500
$K_{37°}$ litre/mole.	$\sim 3,5 \times 10^6$		$\sim 0,08 \times 10^6$
$K_{25°}$ litre/mole	$\sim 12 \times 10^6$	$\sim 2,6 \times 10^6$	$\sim 0,7 \times 10^6$
$\Delta F_{25°}$ calories ..	— 9.650	— 8.750	— 8.000
ΔS cal./degré ..	— 30		— 80

CONCLUSIONS

A la suite du travail de S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER concernant l'ensemble de l'isohémagglutination des hématies B par les différentes agglutinines β et montrant la possibilité de caractériser une agglutinine β par des grandeurs énergétiques, j'ai entrepris l'étude de la réaction entre hématies A et agglutinines anti-A.

Je me suis d'abord assurée qu'il était possible d'appliquer la méthode expérimentale de ces auteurs aux hématies du groupe A. Ayant précisé les modalités de dosage de l'agglutinogène, de l'agglutinine, et possédant une technique rapide et précise de différenciation des sous-groupes A_1 et A_2, j'ai montré que l'isohémagglutination des hématies A par les agglutinines anti-A est une réaction d'équilibre, suivant des lois quantitatives. Cet équilibre peut être déplacé de manière réversible, en faisant varier les concentrations des constituants et la température de réaction. De même que pour l'isohémagglutination des hématies du groupe B, la réaction de fixation de l'agglutinine avec les hématies A est exothermique.

Etant donné les incertitudes qui régnaient à ce sujet, je me suis assurée du mode d'action des deux agglutinines anti-A qui existent normalement dans les sérums d'individus du groupe B. J'ai montré ensuite que la différence entre les agglutinogènes A_1 et A_2 est de nature qualitative. Il est impossible, à l'aide d'un grand excès d'hématies A_2, d'éliminer toutes les agglutinines anti-A d'un sérum B. Donc, dans les sérums des individus appartenant au groupe B, existent bien en proportions et quantités variables deux agglutinines anti-A :

— l'une α agit à la fois sur les hématies A_1 et A_2 ;
— l'autre α_1 n'agit que sur les hématies A_1.

J'ai déterminé l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre des réactions entre ces agglutinines et les agglutinogènes A.

Les agglutinines α et α_1 diffèrent entre elles par leur comportement non seulement vis-à-vis des agglutinogènes A_1 et A_2, mais encore vis-à-vis du même antigène A_1.

Les constantes intrinsèques, évaluées à 25°, de ces agglutinines réagissant avec les agglutinogènes A ont été établies :

	K_{25}
$\alpha + A_1$	12×10^6 litre/mole
$\alpha + A_2$	$2,6 \times 10^6$ litre/mole
$\alpha_1 + A_1$	$0,7 \times 10^6$ litre/mole

Enfin, j'ai pu faire une étude thermodynamique plus complète des réactions avec l'agglutinogène A_1 et déterminer les variations d'enthalpie et d'entropie de ces réactions. La réaction entre agglutinine α_1 et hématies A_1 est très exothermique. De plus, cette agglutinine a une très faible affinité pour les hématies A_1 à 37° ; c'est dire qu'elle se comporte comme une « agglutinine froide », ne se fixant sur les hématies qu'à basse température. L'affinité de l'agglutinine α pour les hématies A_2 est plus faible que pour les hématies A_1, mais plus élevée que l'affinité de l'agglutinine α_1 pour les hématies A_1, d'après les valeurs

déterminées à 25°. En outre, j'ai obtenu les mêmes valeurs numériques, lorsque l'agglutinine α se trouve dans un sérum B ou lorsqu'elle est éluée dans une solution tampon, c'est-à-dire lorsque les composés accompagnant l'agglutinine sont différents.

Donc les valeurs qui ont été déterminées caractérisent effectivement la fixation des agglutinines anti-A aux hématies A.

Le fait de pouvoir appliquer la loi d'action des masses aux réactions d'équilibre étudiées montre que les hypothèses de départ sont valables : les groupes agglutinogènes sont indépendants les uns des autres à la surface de l'hématie et les solutions d'agglutinines α ou α_1 sont homogènes. Cette homogénéité comme dans le cas des isoagglutinines β, distingue les sérums naturels des immunsérums dans lesquels il y a des mélanges d'agglutinines, d'où résulte une superposition de réactions d'équilibre dont l'étude est très difficile.

Certains auteurs estiment que les agglutinogènes A_1 et A_2 ont une partie commune A et que l'agglutinogène A_1 a un groupe supplémentaire. On aurait ainsi la représentation suivante :

— pour les hématies A_1 : A A_1 ;
— pour les hématies A_2 : A.

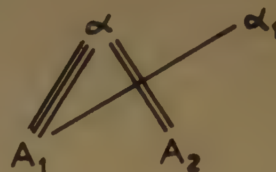
L'agglutinine α agirait sur la partie commune A et l'agglutinine α_1 agirait sur le groupe A_1.

Cette hypothèse paraît vraisemblable. Elle rend compte très simplement du mode d'action des agglutinines α et α_1 en présence des agglutinogènes A_1 et A_2. Elle est, d'autre part, en accord avec les résultats obtenus dans l'étude thermodynamique des équilibres. Les deux agglutinines étant qualitativement différentes, il est logique de trouver des valeurs de constantes K_{25} différentes avec le même antigène A_1.

Enfin, dans la réaction de l'agglutinine α d'une part avec l'antigène A_1 et d'autre part avec l'antigène A_2, même si l'agglutinine réagit avec la partie commune A des deux antigènes, l'entourage de cette partie A intervient dans les valeurs thermodynamiques trouvées.

De même, S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser ont montré que les agglutinines β différaient par l'ensemble de la molécule et non pas par les seuls groupes spécifiques entrant en réaction avec l'agglutinogène B. L'hypothèse d'une partie commune A entre agglutinogènes A_1 et A_2 et d'un groupement spécifique supplémentaire pour l'agglutinogène A_1 nous paraît donc possible, quoique n'étant pas la seule admissible.

Tenant compte des valeurs obtenues comme mesures de l'affinité des agglutinines anti-A pour les agglutinogènes A, nous proposons comme schéma d'action la représentation suivante :



Ce schéma montre que l'affinité de l'agglutinine α pour l'agglutinogène A_1 est très grande ($\Delta F_{25} \sim$ — 9.650 calories, $K_{25} = 12 \times 10^6$ litre/mole), elle est moins grande pour l'agglutinogène A_2 ($\Delta F_{25} \sim$ — 8.750 calories, $K_{25} = 2{,}6 \times 10^6$ litre/mole). Enfin, l'affinité de l'agglutinine α_1 pour l'agglutinogène A_1 est assez faible ($\Delta F_{25} \sim$ — 8.000 calories, $K_{25} = 0{,}7 \times 10^6$ litre/mole).

Ces mesures constituent une base pour l'étude ultérieure des structures spécifiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Landsteiner. — *Zentralbl. f. Bakteriol. Parasitenk. u. Infectionskrankh.* (1900), **27**, 357.
(2) Landsteiner. — *Wien. klin. Woch.* (1901), **14**, 1132.
(3) Von Decastello et Sturli. — *Münch. med. Woch.* (1902), **49**, 1090.
(4) Von Dungern et Hirszfeld. — *Ztschr. f. Immunitäts* (1911), **8**, 526.
(5) Friedenreich. — *Klin. Woch.* (1937), **15**, 310.
(6) S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand. — *Arch. Sc. Physiol.* (1947), **1**, 151.
(7) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *C. R. Acad. Sc.* (1948), **226**, 844.
(8) R. Wurmser et S. Filliti-Wurmser. — *Biochim. et Biophys. Acta* (1950), **4**, 238.
(9) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *C. R. Acad. Sc.* (1950), **230**, 683.
(10) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 419.
(11) S. Mavridès. — *C. R. Acad. Sc.* (1950), **231**, 306.
(12) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *C. R. Acad. Sc.* (1951), **232**, 2484.
(13) R. Wurmser, S. Filitti-Wurmser et G. Aubel-Lesure. — *C. R. Acad. Sc.* (1952), **234**, 2392.
(14) Friedenreich. — *Ztschr. f. Immunitäts* (1936), **89**, 409.
(15) Landsteiner et Levine. — *J. Immunol.* (1930), **18**, 87.
(16) Friedenreich. — *Ztschr. f. Immunitäts* (1931), **71**, 283.
(17) Landsteiner et Witt. — *J. Immunol.* (1926), **11**, 203.
(18) Landsteiner et Levine. — *J. Immunol.* (1926), **12**, 441.
(19) Lattes. — *Individuality of the Blood* (1932), **72**.

(20) LATTES et CAVAZUTTI. — *J. Immunol.* (1924), **9**, 407.

(21) FRIEDENREICH. — *Ztschr. f. Immunitäts* (1931), **71**, 1.

(22) WIENER. — *Blood groups and tranfusion* (1948), 205.

(23) OLBRICH et WALTHER. — *Ztschr. f. Immunitäts* (1941), **99**, 194.

(24) G. AUBEL-LESURE. — *C. R. Soc. Biol.* (1950), **144**, 472. *Contribution à l'étude de l'hémagglutination* (1951) (thèse de doctorat).

(25) M. ZERMATI, R. VARGUES et M. LÉVY. — *C. R. Soc. Biol.* (1947), **141**, 887.

(26) R. WURMSER, S. FILITTI-WURMSER et R. BRIAULT. — *Rev. Canad. Biol.* (1942), **1**, 372.

(27) LANDSTEINER et MILLER. — *J. Exp. Med.* (1925), **42**, 853.

(28) E. A. KABAT et A. E. BEZER. — *J. Exp. Med.* (1945), **82**, 207.

(29) Y. JACQUOT-ARMAND et S. FILITTI-WURMSER. — *C. R. Soc. Biol.* (1952), **146**, 391.

RÉSONANCE DE FERMI DANS LE SPECTRE D'ÉMISSION DU BENZÈNE

par Sydney LEACH
(Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre Curie, Paris 5e)

Manuscrit reçu le 20-7-54

SOMMAIRE

Une étude détaillée a été faite des effets de résonance de Fermi dans le spectre d'émission du benzène dans le proche U.V. Ce phénomène intervient dans ce cas d'une manière beaucoup plus importante qu'on ne le pensait auparavant. L'analyse de ce spectre conduit à apporter certaines modifications aux analyses antérieures de Garforth et Ingold (fluorescence) et d'Asundi et Padhye (émission).

Introduction.

Dans un récent article (1) nous avons donné les résultats d'une étude expérimentale du spectre d'émission du benzène à l'état de vapeur ainsi que son analyse. Le présent article (*) est consacré : *a)* à une analyse plus approfondie, notamment en ce qui concerne les effets de la résonance de Fermi ; *b)* à une comparaison détaillée de notre analyse et de celles d'Asundi et Padhye (2) (émission) et de Garforth et Ingold (3) (fluorescence).

A. Les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques de la position des bandes d'émission et leur interprétation.

Les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques de la position des bandes d'émission du benzène ne dépassent pas, en général, les limites de l'erreur expérimentale de $\pm$ 5 cm^{-1} (1). Cependant, pour certaines bandes et surtout pour celles des systèmes B, F, C, E, D, G, H, H', N et P l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est supérieur à cette limite, et par conséquent significatif.

La raison fondamentale de ces écarts est l'anharmonicité des vibrations dont nous n'avions pas tenu compte jusqu'à présent et qui entraîne les conséquences suivantes :

a) *Déplacement des niveaux quantiques supérieurs.*

Les valeurs théoriques de la position des bandes calculées en supposant les vibrations harmoniques doivent s'écarter de plus en plus des valeurs expérimentales à mesure que le nombre de quanta de vibration augmente.

Pour essayer de mettre cet effet en évidence, nous avons examiné la position des bandes pour lesquelles, comme nous le verrons plus loin, les autres effets dus à l'anharmonicité (effet de dégénérescence, effet de résonance de Fermi) ne doivent pas se manifester. Cette restriction nous limite à considérer seulement les bandes des systèmes A, Q, Φ, Λ et π dont certaines correspondent à des excitations relativement élevées : 3 de la vibration a_{1g} (C) et 2 de la vibration e_g^+ (H1) de l'état fondamental.

Mais l'écart entre les valeurs mesurées et théoriques des fréquences ne dépasse pas la limite des erreurs expérimentales. Ceci n'est pas surprenant, car Garforth et Ingold (4) ont trouvé que l'anharmonicité de la vibration a_{1g} (C) à l'état électronique supérieur $^1B_{2u}$ est très faible : sa fréquence passe de 923,5 cm^{-1} pour la vibration fondamentale à 917 cm^{-1} après excitation de 7 quanta.

b) *Effet de dégénérescence des vibrations.*

Plusieurs des vibrations fondamentales actives en émission sont doublement dégénérées. Or, l'anharmonicité a pour conséquence une séparation des niveaux multidégénérés correspondant à un degré élevé d'excitation (5).

Dans le cas du spectre d'émission, cette séparation doit se traduire par un élargissement des bandes, ce qui est confirmé par l'expérience : les bandes sont plus larges quand il s'agit de vibrations dégénérées hautement excitées et l'incertitude dans la position en devient plus grande.

Ce phénomène s'observe surtout dans le cas de l'excitation des séquences de vibration e_u^+ (C). Toutefois, quoique la largeur de ces bandes atteigne quelquefois 15 à 20 cm^{-1}, l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques de la position des bandes ne semble pas dépasser l'erreur expérimentale. Donc, l'élargissement des bandes dû à la dégénérescence ne déplace pas la position des maxima d'intensité. Avec un spectrographe plus dispersif, la séparation de ces niveaux dégénérés se traduirait probablement par l'observation de bandes distinctes, séparées. De telles bandes ont déjà été observées en fluorescence pour l'excitation des niveaux $s > 3$ de la séquence e_u^+(C). Plus loin, nous allons interpréter, de cette manière, quelques bandes trouvées par Asundi et Padhye qui en avaient donné une explication sujette à caution.

(*) Cet article constitue le résumé d'une partie d'une thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris, le 20 juin 1953.

c) *Résonance de Fermi.*

Le phénomène de résonance de FERMI a déjà été constaté dans le spectre de fluorescence du benzène par GARFORTH et INGOLD (3) pour les systèmes B, F ; C, E ; D, G ; ils pensent l'avoir observé sur le système Y. Nous retrouvons les mêmes effets en émission pour ces mêmes systèmes, sauf pour le système Y dont nous donnons une autre interprétation. En outre, il nous paraît nécessaire d'invoquer la résonance de FERMI pour interpréter des écarts constatés, aussi bien en fluorescence qu'en émission, entre les valeurs expérimentales et calculées des positions des bandes des systèmes H, N et P. C'est pour cette raison que nous avons introduit les systèmes H', N' et P'.

Pour les systèmes A, I, J, O, Q et U, communs à la fluorescence et à l'émission, l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques ne dépassent pas ± 5 cm^{-1} et aucun effet de résonance n'est prévu ni observé pour ces systèmes.

B. La résonance de Fermi.

Une dégénérescence accidentelle de vibration dans une molécule polyatomique peut se produire si l'énergie d'un niveau de vibration A est égale à ou très voisine de celle d'un niveau B. (A et B peuvent être composés chacun de plusieurs vibrations différentes.) Si les deux niveaux possèdent la même symétrie, il se produit alors entre eux une interaction connue sous le nom de résonance de FERMI (*). L'effet de cette perturbation est une répulsion mutuelle des deux niveaux A et B, proportionnelle à la valeur de l'élément de matrice $W_{A,B}$ de la fonction de perturbation W et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les niveaux non perturbés :

$$W_{A,B} = \int \psi^{o}_{A}\, W\, \psi^{o}_{B}\, d\tau$$

où ψ^{o}_{A} et ψ^{o}_{B} sont les fonctions d'ondes conjuguées à approximation zéro des deux niveaux A et B.

En fait, la fonction perturbatrice W est l'ensemble des termes d'anharmonicité dans l'expression de l'énergie potentielle de la molécule (5).

B. 1. *Effets de résonance dans le spectre du benzène.*

Un effet de résonance à l'état fondamental de C_6H_6 a été observé dans le spectre RAMAN, entre la vibration e_g^+ (C 2) de fréquence fondamentale = 1.596 cm^{-1}(**) et la combinaison e_g^+ (C1)606(**) + a_{1g}(C) 992 = 1.598 cm^{-1}. Il existe, en effet, deux raies RAMAN de fréquences 1.585 et 1.606 cm^{-1} dont la séparation est due à la répulsion mutuelle des deux niveaux de résonance.

Dans le spectre d'émission nous avons observé plusieurs cas de résonance entre les mêmes niveaux à l'état gazeux : e_g^+(C 2) 1.600 et e_g^+(C1) 608 + a_{1g}(C) 992 = 1.600 cm^{-1}, cas que nous allons examiner maintenant.

B. 2. *Les systèmes B et F.*

Pour les systèmes B et F la résonance apparaît à partir de B^{0}_{-1}, F^{0}_{0}, c'est-à-dire à partir de l'excitation d'un quantum de la vibration e_g^+(C 2) 1.600. La séparation moyenne est :

D'après nous :	D'après G et I. (*)
22 cm^{-1} pour 1 qu. de a_{1g} (C) 992	26 cm^{-1}
29 cm^{-1} pour 2 qu. de a_{1g} (C) 992	31 cm^{-1}
35 cm^{-1} pour 3 qu. de a_{1g} (C) 992	37 cm^{-1}
37 cm^{-1} pour 4 qu. de a_{1g} (C) 992	39 cm^{-1}

GARFORTH et INGOLD, ainsi qu'ASUNDI et PADHYE (2) pensent que l'augmentation du nombre de quanta de a_{1g}(C) doit nécessairement augmenter la séparation. La validité de cette règle n'est pas évidente. Nous pensons que ces auteurs y ont été conduits par leurs observations sur les systèmes B et F, que c'est une règle empirique qui ne s'applique qu'à ces systèmes. En fait nous n'avons pas vérifiée cette règle dans le cas des autres systèmes de bandes présentant une résonance de FERMI.

L'amplitude de la séparation des niveaux est très sensible à la précision de la résonance c'est-à-dire au voisinage des deux niveaux accouplés. La conclusion de GARFORTH et INGOLD n'est valable que pour des vibrations presque parfaitement harmoniques. Il résulte de l'anharmonicité que l'écart entre les niveaux en résonance peut aussi bien augmenter que diminuer quand le degré d'excitation s'élève et aucune règle générale ne saurait être établie.

En outre, la séparation dépend de la valeur de $W_{A,B}$ qui à son tour dépend des fonctions d'onde des deux états et peut avoir une valeur différente pour chaque paire de niveaux. L'effet de résonance ne sera donc pas nécessairement le même pour diverses paires de niveaux où interviennent les fréquences 992 + 608 et 1.600.

Notons enfin qu'en l'absence de résonance, les systèmes impliquant la vibration e_g^+(C 2) = 1.600 (systèmes F, G, etc...) seraient probablement moins intenses que les systèmes impliquant une excitation de e_g^+(C1), car cette dernière vibration, agissant davantage sur les électrons π, doit perturber plus fortement la fonction d'onde électronique. Cette

(*) FERMI (6) a été le premier à donner la théorie de cette perturbation dont il s'est servi pour analyser le spectre RAMAN de la molécule CO_2.

(**) Valeur dans le liquide.

différence d'intensité apparaît dans le spectre d'absorption ([4]), car il n'y a pas de résonance entre les vibrations correspondantes dans l'état supérieur : la vibration e_g^+(C 2) = 1.470 cm^{-1} apparaît comme beaucoup moins active que la vibration e_g^+(C1) = 521 cm^{-1}. Au contraire, lorsqu'on observe dans le spectre d'émission les transitions où interviennent les vibrations dans l'état inférieur, le couplage de Fermi tend à égaliser les intensités des systèmes comportant les vibrations en résonance.

B. 3. *Les systèmes C et E.*

Seules les bandes C_0^0 et C^0_{-1}, E_0^0 ont été observées en émission. La faible intensité de ces systèmes est due à un facteur de Boltzmann défavorable à l'état excité, car ils comportent deux quanta de vibration e_g^+(C1) 521. En absorption, par contre, le facteur de Boltzmann est plutôt favorable (un quantum de vibration e_g^+(C1) 608 à l'état fondamental), et les bandes correspondantes sont relativement intenses.

La séparation des deux composantes C^0_{-1} ; E_0^0 est de 18 cm^{-1}, celle des bandes B^0_{-1} ; F_0^0 était de 22 cm^{-1}. Les deux paires de bandes ont les mêmes niveaux de résonance et la séparation de leurs composants doit être du même ordre de grandeur.

Différence entre l'analyse d'Asundi et Padhye et la nôtre pour le système C.

Notre analyse de ces systèmes diffère sensiblement de celle d'Asundi et Padhye, qui ont attribué un grand nombre de bandes au système C et aucune au système E. Le tableau I suivant permet de comparer leurs résultats expérimentaux et leurs attributions aux nôtres.

Tableau I

Bandes du système « C »

νcm^{-1} Asundi et Padhye	ν cm^{-1} Prés. étude	Attrib. Asundi et Padhye	Attribution Présente étude
38529 (0)	38524 (1)	C^0_0	C^0_0
38353 (2)	—	B^0_{2-1} C^1_0	M^0_0
38295 (2)	38285 (0)	C^1_{1-1} A^2_0	A^2_0
38223 (1)	—	C^1_{2-2}	L^0_0 ?
38145 (2,5)	—	C^2_{1-1}0+1045 992	N^0_1
38061 (0,5)	—	C^2_{2-2}	L^1_0 ?
37533 (2)	37530 (1)	C^0_{-1}	C^0_{-1}0-404-161
37365 (0)	—	C^1_{-1}	0-404-2×161
37204 (0)	—	C^2_{1-1}.0 + 521-2×703	0-404-3×161
37052 (1)	37057 (6)	C^3_{-1} N^1_0	N^1_0 C^3_{-1} (?)
36568 (3)	36557 (0)	C^0_{-2}	C^0_{-2} E^0_{-1} Ω^0_{-1}
36371 (3)	36388 (6)	C^1_{-2} B^0_{2-3}	Y^1_0 D^0_{-1}
36206 (2)	36216 (6)	C^0_{-2} N^0_{-1}	N^0_{-1}
36052 (0)	36052 (4)	C^3_{-2} B^2_{2-3}	N^1_{-1}
35556 (3,5)	35547 (6)	C^0_{-3} Φ^0_0	Φ^0_0
35391 (3)	35385 (6)	C^0_{-3} Φ^1_0	Φ^1_0
35234 (2)	35240 (4)	C^2_{-3} Φ^2_0	D^1_{-2} Φ^2_0
	35220 (6)		N^0_{-2}
34565 (2)	34556 (2)	C^0_{-4}	Φ^0_{-1}
34394 (3)	34392 (2)	C^1_{-4} Φ^1_{-1}	Φ^1_{-1}

Les bandes de la série C_0^s.

a) La bande située vers 38.353 cm^{-1}, d'intensité 2, c'est-à-dire beaucoup plus forte que la bande C_0^0, est attribuée par Asundi et Padhye à B^0_{2-1} ; C_0^1. Or, le facteur de Boltzmann à l'état supérieur ne favorise pas une transition (2-1) de la vibration a_{1g}(C) en émission.

La différence entre les bandes C_0^0 et C_0^1 serait, selon ces auteurs, de 174 cm^{-1}, tandis que la différence théorique est de 161 cm^{-1}.

Nous préférons interpréter cette bande comme :

$$M^0_0 = 38.090 + 521 + 585 - 849 = 38.347 \text{ cm}^{-1}$$

que Garforth et Ingold ont observée en fluorescence avec l'intensité 1 vers 38.350 cm^{-1}, tandis qu'ils ont trouvé la bande C_0^1 vers 38.365 cm^{-1}.

b) La bande observée par Asundi et Padhye vers 38.295 cm^{-1} est atribuée par nous uniquement à A_0^2 en raison de sa position et de son intensité (2 en fluorescence, 0 dans notre spectre).

c) L'attribution respective par Asundi et Padhye des bandes 38.223 (1) et 38.061 (0,5) à C^1_{2-2} et C^2_{2-2} nous paraît très sujette à caution. D'abord parce que l'excitation de ces bandes serait défavorisée en émission, ensuite parce que la bande C^0_{2-2} n'est pas observée comme elle devrait l'être si leur attribution était correcte. Nous ne pouvons pas classer ces deux bandes avec certitude. Provisoirement on peut les considérer comme :

$$38.223 = L^0_0 = 38.090 + 2 \times b_{2g}\text{(C) } 365 - 608$$

$$38.061 = L^1_0 = 38.090 + 2 \times b_{2g}\text{(C) } 365 - 608 - 161$$

Signalons que la bande 38.223 est voisine d'une bande faible observée par Garforth et Ingold ([4]) en absorption à 38 210 cm^{-1} et classée L_0^0 par ces auteurs.

d) La bande située en émission vers 38.145 cm^{-1} avec une intensité (2,5), et en absorption à 38.141 cm^{-1} a été classée par Asundi et Padhye comme C^2_{1-1} ; 0 + 1.045 — 992.

Nous donnerons ultérieurement les raisons de notre attribution de cette bande à N_1^0.

Les bandes de la progression $C^s_{p''}$.

La bande C_0^0 est déjà faible dans le spectre d'Asundi et Padhye (I = 0) comme dans le nôtre (I = 1). Or, nous avons constaté dans les autres

systèmes que l'intensité des bandes diminue quand augmente le nombre des quanta de la vibration a_{1g}(C) 992. Il est donc probable qu'en l'absence de superposition la bande C^0_{-1} devrait être plus faible que C^0_0. Comme ASUNDI et PADHYE lui assignent une intensité I = 2 et nous-même I = 1, nous préférons attribuer cette bande à un nouveau système faible 38.090 — e_u^+ (C) 404 — 161 s, dont le premier membre $s = 1$ se forme vers 37.525 cm^{-1} (la transition correspondante à $s = 0$ est interdite). Les bandes faibles qu'ASUNDI et PADHYE ont trouvées vers 37.765 et 37.204 cm^{-1} correspondraient à $s = 2$ et $s = 3$ de ce système.

Il faut prendre aussi en considération l'existence d'une résonance entre les systèmes C et E. La bande C^0_{-1} à 37.533 cm^{-1} correspond à la bande la plus intense du couple C^0_{-1} ; E^0_0. Une bande faible à 37.548 cm^{-1} observée par nous est l'autre composante de ce couple. Or, dans cette région, ASUNDI et PADHYE trouvent une bande vers 37.558 cm^{-1} qu'ils attribuent à une transition 38.090 + e_g^+(C2) 1.476 (*) — 2 b_{1u} (1.010). Cette différence pourrait s'expliquer en admettant que cette bande est la plus faible du couple C^0_{-1} ; E^0_0. Mais, son intensité relativement grande (I = 2) chez ASUNDI et PADHYE n'est pas en accord avec cette attribution. Celle d'ASUNDI et PADHYE (voir plus haut) ne peut pas être correcte non plus car, d'après le spectre d'absorption, la vibration e_g^+(C2) est beaucoup moins active à l'état excité qu'à l'état fondamental où intervient un effet de résonance, sans compter un facteur de BOLTZMANN défavorable.

Le système Ω.

Pour les raisons précédentes nous pensons que la bande 37.558 cm^{-1} doit être attribuée à un nouveau système que nous appelons : $\Omega = 38.090 + 2 \times 585 - 2 \times 849$, et comportant une transition (2-2) de la vibration e_g^-(H).

Ajoutons que la différence des fréquences de la bande 36.568 cm^{-1} (C^0_{-2} d'après ASUNDI et PADHYE) et de la bande C^0_{-1} est de 967 cm^{-1}, beaucoup plus faible que 992 cm^{-1}, fréquence de vibration du mode a_{1g}(C) à l'état fondamental. Cette bande pourrait être la plus faible du couple C^0_{-2} ; E^0_{-1}. Mais étant donnée son intensité dans le spectre de ASUNDI et PADHYE, nous l'attribuerons à Ω^0_{-1}.

Notre nouveau système Ω est analogue au système O où il y a une transition (1-1) de la même vibration e_g^- (H) superposée à l'origine électronique.

(*) Valeur donnée par ASUNDI et PADHYE. La valeur trouvée par GARFORTH et INGOLD pour la fréquence fondamentale de cette vibration est de 1.470 cm^{-1}.

Les bandes des deux systèmes sont plus intenses dans le spectre d'ASUNDI et PADHYE que dans le nôtre (voir tableau II.)

[Signalons que la bande de 37.652 cm^{-1} était restée sans interprétation dans le travail d'ASUNDI et PADHYE. Les autres bandes de ce système O^2_0, O^3_0....., O^2_{-1}....., etc. sont recouvertes par des bandes fortes des systèmes B, F.]

Nous avons calculé les positions théoriques des bandes du système Ω (tableau III). Celles pour lesquelles $s > 0$ sont masquées par des bandes des systèmes D ; G, mais nous retrouvons les bandes $\Omega^0_{p''}$ ($p'' = 0 — 3$) dans le spectre d'ASUNDI et PADHYE. (Les bandes à 35.580 et 34.592 cm^{-1} n'avaient pas encore été classées.)

TABLEAU II

Système O

Bande	ASUNDI et PADHYE ν cm^{-1}	Présente étude ν cm^{-1}
O^0_0	37818 (1,5)	37820 (0)
O^1_0	37652 (1)	—

TABLEAU III

Système Ω

Bande	A et P ν cm^{-1}	calculée ν cm^{-1}
Ω^0_0	37558 (2)	37560
Ω^0_{-1}	36568 (3)	36568
Ω^0_{-2}	35580 (1,5)	35576
Ω^0_{-3}	34592 (0)	34584

L'accord entre nos valeurs calculées pour le système et les bandes observées par ASUNDI et PADHYE (A. et P.) est bon (tableau III).

La faible augmentation de l'intensité en passant de Ω^0_0 à Ω^0_{-1} reste à expliquer. Elle pourrait être due à la superposition d'une bande d'un système encore inconnu.

Autres bandes du système C.

Les autres bandes attribuées par ASUNDI et PADHYE au système C ne sont pas difficiles à inter-

préter. Par exemple la bande 36371 (3) attribuée par ces auteurs à C^2_{-1} B^0_{2-3} se trouve à 197 cm^{-1} de la bande qu'ils attribuent à C^0_{-2}, l'écart théorique étant de 161 cm^{-1}.

Comme il nous semble qu'une transition B^0_{2-3} serait très défavorisée, il nous paraît plus raisonnable de considérer cette bande comme une superposition de bandes D^0_{-1} et Y^1_0. Il en va de même des autres bandes qui, de par leurs positions et leurs intensités doivent être attribuées aux systèmes N et Φ.

B. 4. *Les systèmes D et G.*

a) Ces systèmes sont mieux développés en émission qu'en fluorescence. Dans leur analyse Garforth et Ingold ne trouvent des paires de bandes de ces systèmes que jusqu'à D^4_{-1} ; G^4_0 au delà desquelles ils ne donnent que des bandes simples. La dernière bande de ces systèmes qu'ils ont observée est D^0_{-4} ; G^0_{-3} à 33.419,2 cm^{-1} tandis qu'en émission, nous obtenons des paires de bandes de résonance jusqu'à D^0_{-6} ; G^0_{-5} (31.457 et 31.431 cm^{-1}).

Toutefois, en reprenant les données originales d'Ingold et ses collaborateurs sur la fluorescence [7], nous y avons trouvé des *paires* de bandes appartenant aux systèmes D et G, jusqu'à D^2_{-3} ; G^2_{-2} en excellent accord avec nos observations en émission. La bande de résonance de plus grande énergie est en général la plus faible de chaque paire dans leurs spectres comme dans les nôtres. Nous y avons trouvé également une bande faible 32.428,7 cm^{-1} qui doit correspondre à la bande D^0_{-5} ; G^0_{-4} observée par nous en émission à 32.425 cm^{-1}.

b) Asundi et Padhye n'ont pas tenu compte de la résonance du système G avec le système D. Leurs données concordent avec les nôtres, mais leur interprétation est différente. Dans le tableau IV nous réunissons ces données ainsi que les attributions respectives. Nous n'avons pas inclus les bandes des séries D^s_0, D^s_1, et D^s_2 pour lesquelles nous sommes en accord avec Asundi et Padhye.

La séparation des bandes D^0_0 et D^0_{-1} est de 1.001 cm^{-1} d'après Asundi et Padhye et de 1.003 cm^{-1} d'après nos clichés ; elle est nettement plus grande que a_{1g} (992). Cet écart ne peut s'expliquer que par un effet de résonance. En effet, les bandes attribuées par Asundi et Padhye à la série F^0_{1-1} correspondent bien aux deuxièmes composants des paires de bandes de résonance D^s_{-1} ; G^s_0. Leur intensité est beaucoup plus grande que celle que doit avoir une série F^s_{1-1} étant donnée la faible activité de la vibration e^+_g(C2) et le facteur de Boltzmann défavorable en émission.

Tableau IV

Systèmes D et G

Comparaison des résultats de Asundi et Padhye et ceux de la présente étude

ν cm^{-1} Asundi et Padhye	ν cm^{-1} Prés. étude	Attrib. Asundi et Padhye	Attribution Présente étude
37399 (6)	37391 (7)	D^0_0	D^0_0
36421 (3,5)	36414 (5)	F^0_{1-1}	D^0_{-1} G^0_0
36398 (5)	36388 (6)	D^0_{-1}	
36254 (2)	36250 (5)	F^1_{1-1}	D^1_{-1} G^1_0
36238 (3)	36229 (6)	D^1_{-1}	
36096 (2)	36090 (1)	F^2_{1-1}	D^2_{-1} G^2_0
36073 (2)	36068 (4)	D^2_{-1}	
36924 (0)	35896 (0)	D^3_{-1} F^3_{1-1}	D^3_{-1} G^3_0
35759 (0,5)	35753,7* (1)	0-3047 $+2\times364$	D^4_{-1} G^4_0
35601?(0)			D^5_{-1} G^4_{-1}
35580 (1,5)	—	—	
35455 (4)	35449 (4)	B^0_{1-3}	D^0_{-2} G^0_{-1}
35415 (4)	35408 (8)	D^0_{-2}	
35293 (1)	35290 (0)	B^1_{-3} Σ^0_2	D^1_{-2} G^1_{1-1}
	35240 (4)		
35234 (2)	35220 (6)	C^2_{-3} Φ^2_0	N^0_{-2}
35085 (2)	35080 (2)	Φ^3_0,0-1596-2×703	D^2_{-2} G^2_{-1}
34972 (1)	34967 (0)	Σ^2_{2-1}	D^3_{-2} G^3_{-1}
34925 (0,5)	34915 (0)	Φ^4_0	
34754 (1)	—	—	D^4_{-2} G^4_{-1}
34432 (5,5)	34430 (4)	Σ^0_0 D^0_{-3}	Σ^0_0
	34411 (8)		D^0_{-3} G^0_{-2}
34271 (2)	34271 (1)	Σ^1_0 D^1_{-3}	Σ^1_0
	34252 (4)		D^1_{-3} G^0_{-2}
34122 (0)	34114 (0)	F^2_{1-3}	Σ^2_0
34106 (1)		Σ^2_0 D^2_{-3}	D^2_{-3} G^2_{-2}
34094 (0)	34087 (2)	Φ^3_{-1}	
33930 (0)	—	—	D^3_{-3} G^3_{-2}
33450 (4)	33440 (2)	Σ'^0_0	Σ^0_{-1} Σ'^0_0
33425 (2)	33418 (6)	D^0_{-4}	D^0_{-4} G^0_{-3}
33287 (2)	33280 (0)	Σ'^1_0	Σ^1_{-1} Σ'^1_0
	33256 (1)		D^1_{-4} G^1_{-3}
33112 (0)	33118 (0)	Σ'^2_0	Σ^2_{-1} Σ'^2_0
	33100 (0)		D^2_{-4} G^2_{-3}
32933 ? (0)	—	—	D^3_{-4} G^3_{-3}
32468 (1,5)	32453 (1)	Σ'^0_{-1}	Σ^0_{-2} Σ'^0_{-1}
	32425 (2)		D^0_{-5} G^0_{-4}
32295 (0,5)	32290 (0)	Σ'^1_{-1}	$\Sigma^1_{-2}\Sigma'^1_{-1}$
32263 (0)	32265 (0)	—	D^1_{-5} G^1_{-4}
32099 ? (0)	32106 (0)	—	$\Sigma^2_{-2}\Sigma'^2_{-1}D^2_{-5}G^2_{-4}$
31474 (0)	31457 (0)	Σ^0_{-2}	Σ^0_{-3} Σ'^0_{-2}
31428 (0)	31431 (0)	—	D^0_{-6} G^0_{-5}

(*) Fluorescence.

Il nous semble donc que l'interprétation de ces bandes comme paires de bandes de résonance, proposée par Garforth et Ingold et confirmée par nous, est plus raisonnable que celle d'Asundi et Padhye. Il en est de même des autres bandes que ces auteurs ont observées et que nous attribuons à ces systèmes en résonance.

Notons, d'autre part, que la mesure des têtes de bandes effectuée par Asundi et Padhye n'a sans

doute pas permis la séparation de quelques bandes très voisines des séries D^s_{-3} G^s_{-2}, etc...

c) La séparation moyenne des paires de bandes des systèmes D ; G observées par nous est de :

environ 23 cm^{-1} pour un quantum de a_{1g} (C) 992
environ 50 cm^{-1} pour 2 quanta de a_{1g} (C) 992
environ 19 cm^{-1} pour 3 quanta de a_{1g} (C) 992
environ 22 cm^{-1} pour 4 quanta de a_{1g} (C) 992
environ 27 cm^{-1} pour 5 quanta de a_{1g} (C) 992
environ 26 cm^{-1} pour 6 quanta de a_{1g} (C) 992

Nous avons porté sur un graphique les valeurs de $\nu_{exp.} - \nu_{theor.}$ des bandes de ces systèmes, en fonction des nombres quantiques de la vibration a_{1g} (C) 992 cm^{-1} (fig. 1). La valeur théorique correspond aux conditions d'interaction nulle entre les niveaux des deux systèmes. Il est intéressant de constater la répulsion quasi-symétrique des deux niveaux de vibration par effet de résonance, bien que l'effet total varie de façon peu régulière comme laisse prévoir notre discussion antérieure.

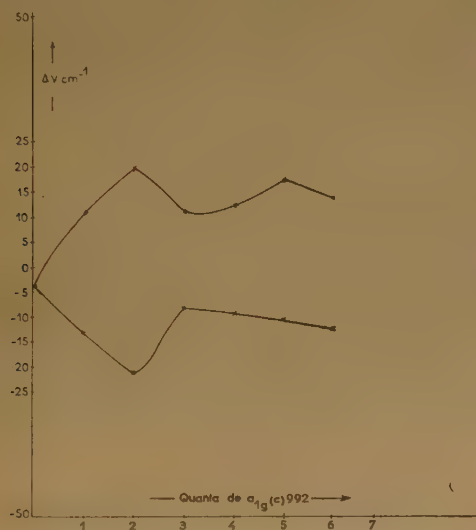


Fig. 1. — $\Delta\nu = \nu$ expérimentale- ν théorique, en fonction du nombre de quanta de la vibration a_{1g} (*c*) 992. Systèmes D et G.

B. 5. *Les systèmes H et H'.*

Nous sommes d'accord avec ASUNDI et PADHYE pour l'attribution à ces systèmes de trois bandes H^0_0 et H^0_{-1} ; H'^0_0 observées en émission. GARFORTH et INGOLD ne trouvent que deux bandes, l'une qui correspond à H^0_0 et l'autre à 36.873,6 cm^{-1} qu'ils attribuent à H^0_{-1}. Au lieu de cette bande unique, nous observons un doublet 36.980 et 36.960 cm^{-1} que nous interprétons comme une paire de bandes résultant d'une résonance de FERMI entre le système H déjà observé par GARFORTH et INGOLD et un nouveau système H' où H = 38.090 — 608 + 2 × 243 — 992 p'' et H' = 38.090 — 1.600 + 2 × 243. La résonance se fait entre les combinaisons des vibrations 608 + 992 — 2 × 243 = 1.114 cm^{-1} de H et 1.600 — 2 × 243 = 1.114 cm^{-1} de H'. La séparation des bandes de résonance H^0_{-1} ; H^0_0 est de 20 cm^{-1}.

Il est à remarquer que dans les données originales d'INGOLD et WILSON (7) sur la fluorescence à haute pression, ces auteurs ont indiqué deux bandes à 36.980,8 et 36.961,9 cm^{-1} d'intensités comparables (3) à celle de la bande 36.973,6 cm^{-1} d'intensité (3½) qu'ils ont choisie pour leur analyse.

B. 6. *Les systèmes N et N'.*

Nous retrouvons dans notre spectre le système :

$$N = 38.090 + 585 - 849 - 608 - 992\,p'' - 161\,s$$

dont GARFORTH et INGOLD et ASUNDI et PADHYE ont observé plusieurs bandes en fluorescence et en émission. Les positions de ces bandes ainsi que leur attribution sont données dans le tableau II de l'article précédent (1).

La différence Δ ν entre les positions expérimentales et calculées est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale pour N^s_o, mais pour $N^s_{p''}$, $p'' > 0$, Δ ν est nettement plus grand en valeur absolue et toujours négatif. L'ordre de grandeur de Δ ν suggère qu'on a affaire à une composante d'une paire de bandes de résonance dont l'autre composante doit se trouver à des fréquences $> \nu_{calc.}$ La séparation de deux bandes de résonance dans les autres systèmes est de l'ordre de 20 à 35 cm^{-1} et n'excède jamais 50 cm^{-1}.

Nous pensons qu'il s'agit donc d'une résonance des bandes du système N avec celles d'un nouveau système :

$$N' = 38.090 + 585 - 849 - 1.600 - 992\,p'' - 161\,s$$

les combinaisons de vibrations responsables de cette résonance étant 1.600 + 849 — 585 = 1.864 cm^{-1} et 608 + 992 + 849 — 585 = 1.864 cm^{-1}.

Ce système N' ne peut pas être observé car il est en grande partie recouvert par des bandes intenses des systèmes résonnants D, G.

Ajoutons que nous avons pu classer dans ce système N ; N' les bandes suivantes observées par ASUNDI et PADHYE et que ces auteurs n'avaient pas interprétées :

36723(0,7) = N^3_0; 34.592 ?(0) = N^4_{-2}; N'^4_{-1}; 32.237 (0) = N^0_{-5}; N'^0_{-4}

B. 7. *Les systèmes* P et P'.

Comme pour le système N, on observe un décalage régulier et significatif entre les valeurs expérimen-

tales et calculées dans presque toutes les bandes du système.

$$P = 38.090 - 608 - 2 \times 849 - 992\ p'' - 161\ s$$

[Voir tableau 2 de l'article précédent (1).]

Ce système est très faible : quelques rares bandes seulement ont pu être observées en fluorescence ; sauf pour la bande P^0_0 l'écart entre les positions observées et calculées est supérieur à l'erreur expérimentale ($\pm$ 5 cm^{-1}) et toujours négatif.

Nous pensons que dans ce cas encore l'écart est dû à une résonance de Fermi, l'autre composante des paires de bandes résultantes ayant une fréquence $> \nu_{calc}$.

L'interaction se fait entre le système P et un nouveau système :

$$P' = 38.090 - 1.600 - 2 \times 849 - 992\ p'' - 161\ s$$

la résonance s'établissant entre les combinaisons de vibration $608 + 2 \times 849 + 992 = 3.298$ cm^{-1} du système P et $1.600 + 2 \times 849 = 3.298$ cm^{-1} du système P'.

Nous n'avons pas pu trouver de bandes attribuables à ce système P', mais il ne faut pas s'en étonner car, par analogie avec les systèmes résonnants B, F et D, G, nous devons nous attendre à ce que cette composante soit moins intense que la composante de longueur d'onde plus grande que nous avons observée et celle-ci est déjà très faible. P' est donc probablement inobservable.

B. 8. *Le système* Y.

Garforth et Ingold (3) ont été amenés à introduire un système Y très bien développé et comportant quinze bandes. Nous ne sommes pas d'accord avec eux sauf pour la bande Y^0_0. On trouvera dans le tableau V les fréquences et les intensités de ces bandes en fluorescence et en émission, ainsi que leur attribution d'après Garforth et Ingold et d'après nous-mêmes.

La première bande du système Y est faible mais les autres ont des intensités beaucoup plus fortes, comparables à celles des bandes d'un système très actif. Or, le système Y est primitivement très faible : aussi Garforth et Ingold ont-ils émis l'hypothèse que l'intensité de ces bandes est accrue par un effet de résonance de Fermi avec les systèmes B et F, résonnants déjà entre eux. Il s'agirait donc d'une résonance triple entre les systèmes Y, B et F grâce aux niveaux de vibration.

$$Y : (b_{2g}\ (C)\ 703 + e_g^-(H)\ 849 = 1.552\ cm^{-1}) + n(a_{1g})C$$
$$B : (e^+_g\ (C)\ 608 + a_{1g}\ (C)\ 992 = 1.600\ cm^{-1}) + n(a_{1g})C$$
$$F : (e^+_g\ (H)\ 1.600\ cm^{-1}) + n(a_{1g})C$$

Tableau V

Les bandes du système « Y »

G. et I. fluores. ν cm^{-1}	Int.	Int.	Nous émis. ν cm^{-1}	Attribution G. et I.	Attribution Nous
36538,3	4	2	36538	Y^0_0 (*)	Y^0_0 (*)
35546,6	6	6	35547	Y^0_{-1}	Φ^0_0
385,1	6	6	385	Y^1_{-1}	Φ^1_0
218,6	4	6	220	Y^2_{-1} ; N^0_{-2}	N^0_{-2} ; N'^0_{-1}
055,3	2	4	060	Y^3_{-1} ; N^1_{-2}	N^1_{-2} ; N'^1_{-1}
34894,1	1	1	34894	Y^4_{-1} ; N^2_{-2}	N^2_{-2} ; N'^2_{-1}
744,3	1	—		Y^5_{-1}	N^3_{-2}
550,0	4	2	556	Y^0_{-2}	Φ^0_{-1}
390,6	2	2	392	Y^1_{-2}	Φ^1_{-1}
230,5	2	2	230	Y^2_{-2}; N^0_{-3}	N^0_{-3} ; N'^0_{-2}
069,1	1	1	067	Y^3_{-2} ; N^1_{-3}	N^1_{-3} ; N'^1_{-2}
33908,4	1	0	907	Y^4_{-2}	N^2_{-3} ; N'^2_{-2}
560,8	1	0	33564	Y^0_{-3}	Φ^0_{-2}
394,1	0	—		Y^1_{-3}	Φ^1_{-2}
235,5	1	0	237	Y^2_{-3} ; N^0_{-4}	N^0_{-4}; N'^0_{-3}

(*) Chev. C^0_{-3} ; E^0_{-1}.

Il n'y aurait pas de résonance pour la première bande Y^0_0 (n = 0). Mais quand *n* augmente les niveaux de résonance des systèmes, B, F se séparent de plus en plus. L'un d'eux se rapprochera du niveau voisin $b_{2g}(C) + e_g^-$ (H) + $n\ a_{1g}(C)$ du système Y et la résonance triple devrait s'établir et devenir de plus en plus importante quand *n* augmente. Par suite de cette résonance triple il y aurait partage d'intensité et exaltation de la bande Y.

Critique de l'hypothèse de Garforth et Ingold.

On peut faire une objection très grave à l'hypothèse de Garforth et Ingold et à leur interprétation des bandes en question.

L'effet d'une résonance triple ne saurait se limiter à un partage d'intensité. On devrait observer également un effet de répulsion de niveaux Y, B et F par rapport aux positions qu'ils auraient sans résonance triple. Le niveau Y serait repoussé vers les énergies supérieures, les niveaux de B, F vers les énergies inférieures.

Si l'importance de la résonance était telle que l'intensité de la bande Y^0_{-1}, par exemple, s'en trouve triplée en émission par rapport à celle de la bande Y^0_0, le déplacement des bandes Y devrait être également notable comme dans les autres cas de résonance signalés précédemment.

Mais un calcul des valeurs de $\Delta\nu = \nu_{expt} - \nu_{calc}$ pour les bandes d'émission qui d'après Garforth

et INGOLD appartiendraient au système Y montre que $\Delta\nu$ varie au hasard et dans les limites de l'erreur expérimentale de $\pm$ 5 cm^{-1}.

D'autre part, nous avons déjà constaté que les bandes de résonance B, F ne subissent pas de déplacements autres que ceux prévus pour une résonance entre ces deux niveaux. Nous avons représenté dans la figure 2 les valeurs de $\Delta\nu$ pour les bandes $Y^0_{p''}$ et $B^0_{p''}$ $F^0_{p''}$ en fonction du nombre quantique n de vibration a_{1g} (C) = 992 cm^{-1}.

La branche $\Delta\nu > 0$ pour les systèmes B et F correspond au niveau qui s'approcherait le plus du niveau voisin du système Y. Si une résonance s'établissait entre les trois systèmes, le niveau supérieur B, F subirait une répulsion qui se traduirait par une diminution progressive en fonction de n de la valeur de $\Delta\nu$ correspondante. Or, $\Delta\nu > 0$ augmente de façon régulière.

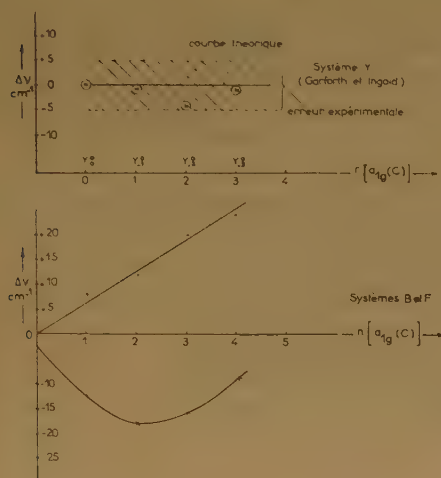


Fig. 2. — $\Delta\nu$ = ν expérimentale - ν théorique en fonction du nombre de quanta de la vibration a_{1g}(C) 992. Systèmes Y ; B et F.

Il est intéressant de remarquer que pour le niveau inférieur des systèmes B, F, $|\Delta\nu|$ n'est pas une fonction linéaire croissante de n : on observe une diminution de $|\Delta\nu|$ pour les valeurs élevées. Le fait que la position de la bande supérieure de B, F n'est pas perturbée par le voisinage du système Y nous oblige à écarter l'hypothèse de la résonance triple de GARFORTH et INGOLD. Des objections analogues ont aussi été soulevées contre cette hypothèse par ASUNDI et PADHYE ([2]).

Nouvelle hypothèse proposée.

Nous proposons l'interprétation suivante des quinze bandes en question.

1) La bande qui se trouve à 36.538 cm^{-1} doit être attribuée à Y^0_0 superposée à la bande de moindre énergie de la paire C^0_{-2} ; E^0_{-1}.

2) Les positions et les intensités relatives des bandes attribuées par GARFORTH et INGOLD à $Y^s_{p''}$; $N^{s-2}_{p''-1}$ (s = 2 à 5 ; p″ = — 1 à — 3) peuvent être expliquées, sans faire appel au système Y, par une interaction des systèmes N et N′ (voir plus haut).

3) Les bandes attribuées par GARFORTH et INGOLD à $Y^s_{p''}$ (s = 0,1 ; p″ = — 1 à — 3) font partie d'un nouveau système Φ = 38.090 + 521 — 3.064 — 992 p'' — 161 s analogue au système A déjà connu, mais comportant en plus la vibration a_{1g}(H) 3.064 à l'état fondamental (*).

Un tel système a été proposé primitivement par GARFORTH et INGOLD pour expliquer la bande à 35.547 cm^{-1}. Ils ont plus tard rejeté cette hypothèse et attribué cette bande à Y^0_{-1}. Leur argument contre l'attribution que nous proposons est le suivant : l'existence d'un système analogue à A implique l'existence d'un système correspondant analogue à B, système que nous appellerons Σ, qui débuterait à 38.090 — 608 — 3.064 — 992 p'' — 161 s et dont l'intensité devrait être plus grande que celle du système Φ puisque le système B est beaucoup plus intense que le système A. Or, ces auteurs n'ont pas trouvé en fluorescence de bandes du système Σ. Cet argument perd un peu de son poids car comme on verra plus loin, nous avons observé en émission des bandes qui pouvaient appartenir au système Σ.

Il nous semble, en outre, que l'intensité plus grande du système B par rapport à celle du système A n'est pas un argument concluant contre l'existence du système Φ, même en l'absence du système Σ. Si le système B est plus intense que le système A, c'est d'abord à cause du facteur de BOLTZMANN favorable à l'état supérieur de ce dernier. Mais il ne s'agit pas uniquement du facteur de BOLTZMANN : le principe de FRANCK-CONDON doit être également pris en considération. Les surfaces de potentiel à plusieurs dimensions peuvent faciliter une transition correspondant au système B. Toutefois, il est possible qu'avec l'addition d'une vibration a_{1g}(H) 3.064 cm^{-1} on se trouve dans un domaine des surfaces de potentiel où la transition correspondant au système Σ = B — 3.064 se fait avec une probabilité plus

(*) Plusieurs systèmes comportant la vibration a_{1g}(H) ont été observés par ASUNDI et PADHYE. Toutefois, nous ne sommes pas entièrement d'accord sur leurs attributions. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

faible que celle du système $\Phi = A - 3.064$. Ceci serait possible même si le facteur de Boltzmann à l'état supérieur jouait dans le sens inverse.

(4) *Les systèmes* Σ *et* Σ'.

Si le système Σ existe, il est probable qu'une partie de ses bandes est recouverte par celles des systèmes résonants D ; G.

Nous trouvons en effet que la fréquence d'une des bandes du couple D^0_{-3} ; G^0_{-2} n'est inférieure que de 7 cm^{-1} à la fréquence théorique de la bande Σ^0_0. Il en est de même pour les autres bandes Σ^{s}_0 : l'écart moyen entre la position du maximum d'intensité de la bande observée et la valeur théorique de Σ^0_s est de l'ordre de grandeur de — 7 cm^{-1} [voir tableau II de l'article précédent (1)]. Cet écart est légèrement plus grand que l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale, mais puisqu'il s'agit de deux bandes Σ et D, G qui se chevauchent, la position du maximum de l'intensité est plus rapprochée de celle de l'ensemble des systèmes intenses D, G. En outre, les intensités des bandes que nous supposons être dues à une superposition de Σ et du niveau inférieur du doublet D, G sont plus grandes que celle des bandes correspondant aux niveaux supérieurs de ce doublet.

Ce dernier argument n'est toutefois pas rigoureux, car il n'existe jusqu'à présent aucune indication, ni théorique ni expérimentale sur la manière dont se « partagent » les intensités entre les deux composantes en question.

Remarquons que le système $\Sigma = B - 3.064$ devrait être accompagné d'un système $\Sigma' = F - 3.064$, en résonance avec lui à partir de Σ^0_{-1}. On pouvait donc espérer démontrer son existence ou sa non-existence à l'aide des bandes Σ ; Σ'. Nous avons recherché ces bandes dans notre spectre en supposant que la séparation des niveaux serait la même que pour les systèmes B,F. Malheureusement, on trouve, toujours à quelques cm^{-1} des positions prévues, des bandes intenses des systèmes D, G. Comme nous pensons que les bandes Σ ; Σ' sont faibles, elles peuvent être complètement masquées par les bandes intenses D, G.

Il n'est donc pas possible actuellement de démontrer ni l'existence ni la non-existence du système Σ. Toutefois, rappelons-le, la non-existence du système Σ, si elle venait à être démontrée, ne saurait constituer un argument contre l'existence du système Φ, qui permet d'expliquer sans résonance triple la position et l'intensité d'une partie des bandes attribuées par Garforth et Ingold au système Y. Les autres bandes attribuées à ce système peuvent être rangées dans d'autres systèmes connus.

C. La vibration a_{1g} (H) : analyse d'Asundi et Padhye.

Tout comme nous venons de le faire, Asundi et Padhye avaient attribué plusieurs bandes à des transitions comportant la vibration a_{1g}(H) à l'état fondamental. Ils ont observé des systèmes qui correspondent à nos systèmes Φ, Σ et Σ' ainsi qu'un système qui correspondrait à $D'' = D - a_{1g}$ (H).

a) En ce qui concerne le système Φ, que ces auteurs appellent A′, sept bandes (Φ^0_0,..., Φ^4_0 ; Φ^0_{-1},..., Φ^2_{-1}) se trouvent dans leur spectre. L'accord entre leurs résultats et les nôtres est bon, étant donné que ces auteurs ont mesuré les têtes de bandes tandis que nous en avons mesuré les maxima d'intensité.

Nous pensons toutefois qu'une légère erreur s'est glissée dans leur interprétation. Ils considèrent que :

$$A' = A - (a_{1g}(H) = 3.054 \text{ cm}^{-1})$$

Or, comme nous avons vu antérieurement [voir article précédent (1)] la valeur de a_{1g}(H) à l'état $^1A_{1g}$ ne doit pas être plus petite dans l'état gazeux que dans le liquide, à savoir 3.062 cm^{-1}.

De fait, nous avons trouvé la valeur de a_{1g}(H) = 3.064 cm^{-1} qui nous semble plus exacte que celle d'Asundi et Padhye.

Au tableau VI se trouvent les valeurs des fréquences de bandes observées et calculées par A et P et nos valeurs correspondantes.

Tableau VI

Le système Φ

	$\nu_{exp.}$ cm^{-1}		$\nu_{calc.}$ cm^{-1}	
Bande	Prés. étude	A et P	Prés. étude	A et P
Φ^0_0	35547	35556	35547	35557
Φ^1_0	35385	35391	35386	35396
Φ^2_0	35220	35234	35225	35235
Φ^3_0	35060	35085	35064	35074
Φ^4_0	—	34925	35903	35913
Φ^1_{-1}	34550	34556	34555	34565
Φ^1_{-1}	34392	34394	34394	34404
Φ^2_{-1}	34230	34238	34233	34243

Notons qu'il y a superposition avec des bandes des systèmes N et N′ pour les bandes Φ^2_0, Φ^3_0, Φ^2_{-1} et que les données d'Asundi et Padhye pour tout le système observé sont en accord raisonnable avec nos valeurs calculées (*).

(*) Asundi et Padhye considèrent un chevauchement de chaque bande Φ avec une bande des systèmes C. Or, le système C est très faible en émission et il est très douteux que ces bandes du système C pour lesquelles le nombre de quanta de a_{1g}(C) 992 > 2 soient observables ; de plus, il y a résonance de C avec E qui doit varier avec *n*.

b) En ce qui concerne les trois bandes attribuées par ASUNDI et PADHYE à un système $D' = D - a_{1g}(H)$ il n'est pas évident qu'un tel système existe car toutes les bandes D′ se superposent à des bandes des systèmes de résonance B, F. Les positions et les intensités des bandes B, F dans le groupe $B^{\sim}_{-3}$, $F^{\sim}_{-2}$ sont normales dans notre spectre et l'hypothèse de leur chevauchement avec D′ n'est pas nécessaire (tableau VII).

TABLEAU VII

Le système « D′ »

ν cm⁻¹ ASUNDI et PADHYE	ν cm⁻¹ Nous	Attribution ASUNDI et PADHYE	Attribution Nous
34501 (4,5)	34490 (8)	B^0_{-3} ; F^0_{-2}	B^0_{-3} F^0_{-2}
34338 (3)	34330 (5)	B^1_{-3} ; F^1_{-2} : D'^0_0	B^1_{-3} F^1_{-2}
34176 (3)	34168 (2)	B^2_{-3} ; F^2_{-2} : 0-606-2 × 1326 ; D'^1_0	B^2_{-3} F^2_{-2}
34011 (0,5)	34005 (0)	D'^2_0	B^3_{-3} F^3_{-2}

c) En dehors des bandes du système Σ ; Σ′ qui, nous l'avons vu, sont recouvertes par les bandes intenses D, G, ASUNDI et PADHYE font rentrer dans ce système plusieurs autres bandes pour lesquelles cette attribution nous paraît douteuse. En particulier, ils sont amenés à supposer l'excitation de plusieurs quanta à l'état supérieur. Or, comme il y a équilibre thermique, le facteur de BOLTZMANN serait alors très défavorable et ces bandes seraient trop faibles pour être observées. Il en est ainsi par exemple dans les systèmes intenses analogues B, F, où l'excitation de la vibration $a_{1g}(C)$ de l'état supérieur n'est pas très marquée.

On trouvera dans le tableau VIII les fréquences et les intensités de ces bandes d'après ASUNDI et PADHYE et d'après nous, ainsi que leurs attributions possibles.

TABLEAU VIII

Bandes attribuées au système Σ

Attribution A et P	ν cm⁻¹ A et P	ν cm⁻¹ Présente étude	Notre Attribution
B^1_{-3} F^1_{-2} Σ^0_{1-1}	34371 (3)	34364 (5)	B^1_{-3} ; F^1_{-2}
B^2_{-3} F^2_{-2} Σ^1_{1-1}	34208 (1)	34201 (0)	B^2_{-3} ; F^2_{-2}
Q^0_{-1} Σ^2_{1-1}	34046 (1,5)	34040 (2)	Q^0_{-1} ; B^3_{-3} ; F^3_{-2}
Σ^0_{2-1}	35293 (1)	35290 (0)	θ^1_0
Σ^2_{2-1}	34972 (?) (1)	34967 (0)	θ^3_0
Σ^3_{2-1}	34812 (?) (0)	—	θ^1_0
B^1_{-4};F^1_{-3};Σ^0_{1-2}	33384 (2,5)	33375 (0)	B^1_{-4} ; F^1_{-3}
Σ^0_{2-2}	34309 (1)	—	θ^1_{-1}; θ'^1_0
Σ^1_{2-2}	34139 (?) (1)	—	θ^2_{-1}; θ'^2_0
Σ^2_{2-2}	33983 (1)	—	θ^3_{-1} ; θ'^3_0
Σ^3_{2-2}	33832 (0)	—	θ^4_{-1} ; θ^4_0

d) Les systèmes θ et θ′. — Nous suggérons l'attribution de certaines bandes du tableau IX à un nouveau système θ en résonance avec un système θ′, où :

$$\theta = 38.090 - 608 - 2 \times b_{1u}\ 1.016 - 992\ p - 161\ s$$
$$\theta = 38.090 - 1.600 - 2 \times b_{1u}\ 1.016 - 161\ s$$

Le tableau IX donne les bandes observées en émission et calculées d'après cette attribution. Il y a bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales pour la série $\theta^{\sim}_0$. Les rapports des intensités sont

TABLEAU IX

Les systèmes θ et θ′

Attrib.	ν cm⁻¹ ASUNDI et PADHYE	ν cm⁻¹ Pr. étude	ν calc.	Remarques
θ^0_0	35455 (4)	35449(2)	35449	Att. par A et P à B^1_{2-2}
θ^1_0	35293 (1)	35290 (0)	35288	
θ^2_0	—	—	35127	Masquée par B^2_{-2} F^2_{-1}
θ^3_0	34972 (?) (1)	34967 (0)	34966	
θ^4_0	34812 (?) (0)	—	34805	
$\theta^0_{-1}\,\theta'^0_0$	34473 (4) 34432 (5,5)	— 34430 (4)	34457	Chev. Σ^0_0
$\theta^0_{-1}\,\theta'^1_0$	34309 (1) 34271 (2)	— 34271 (1)	34296	Chev Σ^1_0
$\theta^2_{-1}\,\theta'^2_0$	34139 (?) (1) 34106 (1)	— 34114 (0)	34135	Chev. Σ^2_0
$\theta^3_{-1}\,\theta'^3_0$	33983 (1) 33930 (1)	— —	33974	
$\theta^4_{-1}\,\theta'^4_0$	33832 (?) —	— —	33813	
$\theta^0_{-2}\theta'^0_{-1}$	33490 (3) 33450 (4)	33480 (0) 33440 (2)	33465	Chev. Σ^0_{-1} Σ'^0_0 D^0_{-4} G^0_{-3}
$\theta^1_{-2}\theta'^1_{-1}$	— 33287 (2)	33280 (0)	33304	Chev. Σ^1_{-1} Σ'^1_0 D^1_{4}- G^1_{-3}
$\theta^2_{-2}\theta'^2_{-1}$	— 33136 (0)	—	33143	Chev. Σ^2_{-1} Σ'^2_0

aussi très raisonnables étant donné qu'il y a souvent chevauchement de bandes. Pour les bandes avec $p'' > 0$ les différences entre les valeurs expérimentales et théoriques sont du même ordre de grandeur que pour d'autres systèmes en résonance.

Nous trouvons ici, par l'expérience, la valeur de la fréquence de la vibration b_{1u} à l'état fondamental, 1.016 cm⁻¹ : elle est en assez bon accord avec la fréquence donnée pour cette vibration par GARFORTH et INGOLD, 1.010 cm⁻¹, mais probablement plus précise car cette dernière a été obtenue par interprétation d'une seule combinaison de vibrations dans le spectre infra-rouge [8].

C. Autres attributions d'Asundi et Padhye.

Quelques autres divergences entre les attributions d'ASUNDI et PADHYE [2] et les nôtres méritent d'être relevées.

a) *La vibration $e_g^+(H2)$.*

ASUNDI et PADHYE ont classé plusieurs bandes dans des systèmes comportant la vibration $e_g^+(H\ 2)$ soit à l'état fondamental ($\omega = 1.178\ cm^{-1}$), soit à l'état excité ($\omega = 1.045\ cm^{-1}$). On trouvera au tableau X les fréquences de ces bandes ainsi que leur attribution par ASUNDI et PADHYE et par nous-mêmes.

TABLEAU X

Bandes attribuées par ASUNDI et PADHYE à l'excitation de fréquences + 1.045 et — 1.178 cm^{-1}

A et P $\nu\ cm^{-1}$	Attribution	Nous	
		Attribut.	obs. νcm^{-1}
38145	C^2_{1-1}; 0 + 1045 - 992	N^0_1	—
37975	0 + 1045 - 992 - 161	A^0_0 H^0_0	37971
37788	0 + 1045 - 2 × 671 (a_{2u})	A^5_0	37794,5(*)
35838	0 + 1045 - 2 × 1648 b_{2u} (H)	B^4_{-1} F^4_0	35835
37933	J'_0; 0 - 1178 + 2 × 513 (a_{2u})	J^1_0	37926

(*) G. et I.

Or, la valeur de la fréquence fondamentale de la vibration e_g^+ (H 2) à l'état supérieur est mal connue. Les bandes qui ont été attribuées en absorption à des systèmes comportant $e_g^+(H\ 2)$ 1.045 se trouvent maintenant mieux expliquées par GARFORTH et INGOLD en faisant appel à 2 × $e_g^+(C1)$ 521.

Notons que le système analogue ν_e — 2 $e_g^+(C1)$ 608 est observé en émission. D'après les calculs de GARFORTH et INGOLD la fréquence fondamentale de $e_g^+(H\ 2)$ à l'état $^1B_{2u}$ serait environ 1.130 cm^{-1} et non 1.045 cm^{-1} comme l'avaient admis ASUNDI et PADYHE. D'autre part, le système le plus intense en émission faisant intervenir une vibration $e_g^+(H\ 2)$ doit être 38.090 — 1.178 $e_g^+(H\ 2)$, qui n'a pas été observé jusqu'à présent. Nous pensons donc qu'il est peu probable que des systèmes comportant cette vibration à l'état excité puissent apparaître avec une intensité appréciable et que notre attribution est la plus correcte.

b) *Vibrations dégénérées.* — Certaines paires de bandes attribuées par ASUNDI et PADHYE à des systèmes différents sont mieux expliquées par un dédoublement de niveaux pour les nombres quantiques élevés de vibrations dégénérées. Il en est ainsi des bandes suivantes (tableau XI).

TABLEAU XI

Bandes provenant de l'excitation de vibrations dégénérées

A. et P. $\nu\ cm^{-1}$	Att. A. et P.	Notre attribution	Fluorescence $\nu\ cm^{-1}$
37008 (2)	B^3_0	B^3_0	37000,3 (6)
36995 (2)	0 - 606 - - 703 + 923		36990,7 (6)
36847 (1)	D^3_{1-1}	B^4_0	36840,1 (4)
36840 (0)	B^4_0		36831,6 (4)

c) *Systèmes V et V'.* — ASUNDI et PADHYE interprêtent leur bande 36.867 cm^{-1} d'intensité 0,5, comme étant F^3_{2-1}. Or, dans leur spectre on ne trouve pas les bandes F^0_{2-1} et F^1_{2-1} qui devraient être plus intenses. Cependant ils indiquent une bande à 37.024 cm^{-1} (1,5) qu'ils attribuent à F^2_{2-1}, V^0_{-1}. A notre avis cette dernière bande est due uniquement à V^0_{-1} (observée en fluorescence à 37.020, 3 cm^{-1}). La bande 36.867 cm^{-1} doit être alors attribuée à V^1_{-1} (tableau XII).

TABLEAU XII

Système V

	$\nu\ cm^{-1}$ Exp.	I	$\nu\ cm^{-1}$ Calculé
	38007 (1)	0	38003
V^0_0	38003 (2)	1,5	38003
	38004,7 (3)	1	
	— (1)		
V^1_0	— (2)		38042
	37836,6 (3)	1	
	— (1)		
V^0_{-1}	37024 (2)	1,5	37011
	37020,3 (3)	1	
	(1)		
V^1_{-1}	36867 (2)	0,5	36850
	— (3)		

(1) Ce travail. — (2) A. et P. — (3) G. et I.

Il est intéressant à remarquer que le système V présente des effets de résonance. Ceci n'avait été constaté ni par GARFORTH et INGOLD, ni par ASUNDI et PADHYE. La valeur théorique des bandes V^s_{-1} est inférieure d'environ 15 cm^{-1} à la valeur observée. Nous pensons que les bandes V^0_{-1} et V^1_{-1} observées, correspondent aux niveaux supérieurs des paires de bandes de résonance :

$$V = \nu_e + 521 - 608 - 992 - 161\ s$$
$$V' \quad \nu_e + 521 - 1.600 - 161\ s$$

Les bandes correspondant aux niveaux inférieurs seraient superposées à 37.008 et 36.847 cm^{-1} qui sont attribués à B^3_0 et B^4_0.

d) *Le système* Λ. — Trois bandes non classées par Asundi et Padhye peuvent être attribuées au système Λ (voir l'article précédent [1], tableau V). Sauf pour la première bande Λ_0^0, la position de ces bandes est en assez bon accord avec nos observations et notre attribution au système Λ (tableau XIII).

Tableau XIII

Le système Λ

ν cm^{-1} Asundi et Padhye	ν cm^{-1} Présente étude	Attribution Présente étude
32008 ? (1)	31980 (1)	Λ^0_0
31812 (0)	31819 (0)	Λ^1_0
31647 (0)	31654 (0)	Λ^2_0

D. Le système W de Garforth et Ingold.

Pour terminer cette étude sur le spectre d'émission du benzène il reste à discuter certaines modifications que nous proposons à l'analyse du système W de Garforth et Ingold.

Nous n'avons pas trouvé de bandes de ce système $W = 0 + 521 - 2 \times 986$ que Garforth et Ingold [3] ont observé en fluorescence. Néanmoins, l'examen des données de ces auteurs nous conduit à modifier partiellement leur interprétation de ce système. Leur spectre de fluorescence présente deux bandes à 36.657,3 cm^{-1} et 36.640,6 cm^{-1} qu'ils attribuent toutes deux à W_0^0.

Or, la bande W_0^0 ne comporte pas de vibrations dégénérées hautement excitées et devrait par conséquent être simple. Nous pensons qu'il faut leur assigner des origines différentes.

Voici l'interprétation que nous suggérons : la bande 36.640,6 correspond effectivement à la transition $W_0^0 = 0 + 521 - 2 \times 986 = 36.639$ cm^{-1}. Par contre, la bande 36.657,3 cm^{-1} serait l'origine d'un nouveau système δ où :

$$\delta^0_0 = 38.090 + 521 - 2 \times 977 = 36.657 \text{ cm}^{-1}$$

faisant intervenir la fréquence 977 cm^{-1}, correspondant à la vibration $e_u^+(H)$. Pour des raisons de symétrie la fondamentale de cette dernière vibration est inactive et c'est son premier harmonique qui est actif. Contrairement à une autre vibration de la même espèce $e_u^+(C)$, elle n'a jamais été observée. Sa fréquence a été calculée par plusieurs auteurs qui la situent entre 890 et 1.160 cm^{-1}, la valeur la plus raisonnable paraissant être celle de Herzfeld, Ingold et Poole [8], 970 cm^{-1}, qui est très voisine de celle que nous admettons ici.

Les bandes du spectre de fluorescence 35.665,6 cm^{-1} et 35.646,3 cm^{-1} seraient alors les bandes δ^0_{-1} et W^0_{-1}, pour lesquelles on calcule 35.665 et 35.647 cm^{-1}, la première de ces bandes étant recouverte par la bande B^5_{-1}, F^5_0.

Les bandes supérieures W_0^1, W_0^2, δ_0^1... avec des séquences en 161 cm^{-1}, ainsi que les systèmes $38.090 - 608 - 2 \times 977$ et $38.090 - 608 - 2 \times 986$ sont masquées par des bandes des systèmes plus intenses, B, F, etc. et n'ont jamais été observées ni en émission, ni en fluorescence.

Rappelons qu'Asundi et Padhye ont trouvé deux bandes d'intensité (1), l'une à 36.665 cm^{-1}, qu'ils ont attribué à la transition W_0^0, l'autre à 35.645 cm^{-1} qu'ils n'ont pas interprétée, mais qui doit être attribuée, à notre avis, à la transition W^0_{-1}.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Leach. — *J. de Chimie Physique* (1954), **51**, 556.
(2) R. K. Asundi et M. R. Padhye. — *Indian J. Physics* (1949), **23**, 199, 281.
(3) F. M. Garforth et C. K. Ingold. — *J. Chem. Soc.* (1948), 427.
(4) F. M. Garforth et C. K. Ingold. — *J. Chem. Soc.* (1948), 417.
(5) G. Herzberg. — *Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand, New-York, 1945.
(6) E. Fermi. — *Zeitschr. f. Physik* (1931), **71**, 250.
(7) C. K. Ingold et C. L. Wilson. — *J. Chem. Soc.* (1938), 941, 955.
C. L. Wilson. — *Ibid.* (1936), 1210.
(8) N. Herzfeld, C. K. Ingold et H. G. Poole. — *J. Chem. Soc.* (1946), 316.

SUR LES COEFFICIENTS L.C.A.O. DU NAPHTALÈNE OBTENUS PAR UNE APPROXIMATION SEMI-EMPIRIQUE DE LA MÉTHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT

par CARL M. MOSER
Pavillon Pasteur, Institut du Radium, Paris (5e),
(Traduction par H. BRION)

Manuscrit reçu le 10-10-54

SOMMAIRE

Les coefficients des orbitales moléculaires, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (M.O., L.C.A.O.), du naphtalène sont obtenus par une approximation semi-empirique de la méthode du champ self-consistent (S.C.F.). Ces « meilleures » M.O. servent de base à la discussion de certaines propriétés moléculaires du naphtalène.

La valeur du premier potentiel d'ionisation du naphtalène calculé à partir de ces orbitales S.C.F. dépasse de 50 % la valeur observée. En supposant qu'il soit possible de calculer exactement le potentiel d'ionisation de l'éthylène, on commet encore sur celui du naphtalène une erreur de 18 %.

Le calcul des indices et des longueurs des liaisons à partir de ces orbitales S.C.F. n'est guère satisfaisant : il apparaît, en effet, qu'on obtient de moins bons résultats en prenant pour les longueurs des liaisons les distances interatomiques déterminées expérimentalement qu'en partant de l'hypothèse de liaisons égales.

Le calcul de la charge q montre que le sommet α serait moins réactif que le sommet β dans une substitution électrophile et plus réactif dans une substitution nucléophile alors qu'expérimentalement on observe généralement (quoique pas toujours) que le sommet α est le plus réactif dans toutes les réactions de substitution.

Introduction.

Dans l'application des méthodes de la mécanique quantique à l'étude des propriétés de molécules particulièrement intéressantes comme les molécules cancérogènes, on s'est limité à l'approximation la plus simple, celle des orbitales moléculaires L.C.A.O. Le Professeur COULSON (1) a écrit récemment sur ce sujet une vaste mise au point qui est un excellent résumé des travaux effectués jusque là dans ce domaine.

Ces molécules particulièrement intéressantes, comme les cancérogènes, sont si grandes (elles conduisent à des problèmes généralement de l'ordre de 20 électrons ou plus) que l'emploi d'une approximation d'un type non empirique (2) comporterait de telles difficultés mathématiques que même un calculateur électronique ne serait probablement pas d'une aide suffisante. Cet état de choses est très regrettable car d'après l'ensemble des résultats de ces dernières années, il semble que les conclusions obtenues à partir de l'approximation la plus simple, celle de HÜCKEL, doivent être traitées avec la plus grande réserve.

Une nouvelle approximation semi-empirique a été récemment proposée par PARISER et PARR (3) et l'un des aspects les plus intéressants de cette méthode est qu'il paraît possible de l'appliquer dès maintenant à de grandes molécules comme les cancérogènes. On peut espérer que les renseignements que l'on obtiendra par cette nouvelle méthode auront vraisemblablement plus de valeur que ceux obtenus par l'approximation de HÜCKEL ; et cette nouvelle méthode de calcul semble avoir au moins deux grosses supériorités sur l'approximation non empirique (4). Tout d'abord, il devient relativement facile de calculer les éléments de la matrice d'interaction de configuration. Les procédés techniques pour déterminer les valeurs et les vecteurs propres au moyen de calculateurs électroniques étant, à l'heure actuelle, suffisamment au point, tout le problème de construction des fonctions d'onde par une superposition d'un grand nombre de configurations se trouve simplifié. En second lieu, dans le cas d'une molécule qui a été étudiée d'une manière très approfondie, celle du trans-butadiène, l'accord pour le spectre ultra-violet entre les valeurs calculées et expérimentales est beaucoup plus satisfaisant dans le cas d'une approximation semi-empirique (4) que dans celui d'une approximation non empirique (5),(6).

Mais, d'autre part, quand il s'agit de grandeurs observables autres que le spectre, la méthode de PARISER et PARR ne donne pas toujours de meilleurs résultats que celle de GOEPPERT-MEYER et SKLAR. Ainsi, pour le premier potentiel d'ionisation du trans-butadiène, l'accord entre le calcul et l'expérience est beaucoup moins satisfaisant quand on utilise les M.O., L.C.A.O., S.C.F. calculées par une méthode semi-empirique (7) que lorsqu'on se sert des M.O., L.C.A.O., S.C.F. obtenus par une méthode de calcul non empirique (8).

Ceci est certainement dû en partie au fait que les paramètres empiriques utilisés dans ce calcul sont déduits de données spectrales. Il y a des raisons de croire que si ces paramètres étaient tirés des valeurs des potentiels d'ionisation, l'accord entre le calcul et l'expérience, dans le cas par exemple du butadiène, serait beaucoup plus satisfaisant que celui obtenu précédemment [7]. Ceci suggère que l'on pourrait effectuer des calculs parallèles pour une molécule donnée pour discuter différentes propriétés moléculaires (telles que spectres électroniques, potentiel d'ionisation, géométrie moléculaire, réactivité chimique etc...) et l'on pourrait probablement en venir à bout sans trop de difficultés.

Les résultats du calcul du spectre électronique du butadiène sont très encourageants, mais avant d'essayer de calculer une molécule cancérogène, il conviendrait d'appliquer la méthode à une molécule de taille intermédiaire. Dans ce but, on a choisi le naphtalène non seulement à cause de sa taille et de sa symétrie mais aussi parce qu'à l'heure actuelle, son spectre électronique donne lieu à des interprétations contradictoires.

D'après les calculs sur le butadiène [4], il semble que si l'on pouvait construire les fonctions d'onde les « meilleures » en utilisant toutes les configurations que l'on peut bâtir à partir des seules orbitales 2 $p\pi$, on pourrait accorder une valeur raisonnable aux prévisions des spectres. Mais étant donné que le naphtalène a 10 électrons π, même si l'on néglige la dégénérescence des états multiplets, il y a plus de 10.000 configurations. Il est évident que même un calculateur électronique ne pourrait utiliser toutes ces configurations, même en partie. Il est donc très important de déterminer la série d'orbitales que l'on prendra comme point de départ du calcul. Dans des calculs sur le naphtalène que nous espérons publier ultérieurement, nous avons utilisé une série arbitraire de M.O., qui ont l'avantage de bien se prêter aux calculs ; mais elles ont le désavantage d'être assez éloignées des orbitales S.C.F. et par suite, l'interaction de configuration abaisse fortement le niveau de l'état fondamental; tandis qu'elle n'introduit qu'une légère correction lorsqu'on utilise les orbitales S.C.F. ou des orbitales arbitraires proches de celles du champ self-consistent, comme dans le cas du butadiène [4]. Bien que la détermination des orbitales S.C.F. conduise à de laborieux calculs, il paraît tout à fait nécessaire d'utiliser les « meilleures » orbitales afin de diminuer l'importance de l'interaction de configuration.

Heureusement, les calculs dans cette approximation semi-empirique étant relativement simples, il est possible d'obtenir les orbitales S.C.F. de l'état fondamental sans trop de difficultés. (Pour autant que l'on puisse en juger en analysant la littérature, les orbitales S.C.F. du naphtalène n'ont pas été déterminées par une méthode d'approximation non empirique et cette absence n'est pas entièrement surprenante, étant donné les calculs terriblement fastidieux que cela imposerait).

Pople a donné récemment un calcul des longueurs des liaisons du naphtalène déterminées par une méthode d'approximation semi-empirique qui ressemble beaucoup à celle qui a été proposée par Pariser et Parr. Il obtient un meilleur accord entre le calcul et l'expérience que celui que l'on a en utilisant les orbitales de Hückel.

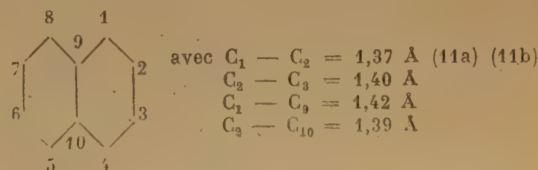
Le calcul des orbitales S.C.F. du naphtalène donné dans cet article ressemble dans les grandes lignes à celui de Pople quoique des divergences dans le détail des calculs conduisent à des résultats un peu différents. Nous avons aussi fait le calcul des indices de liaison à partir de nos orbitales S.C.F. et nous en discuterons les résultats dans la dernière partie de cet article. Nous discuterons aussi brièvement des calculs du potentiel d'ionisation du naphtalène, ainsi que des résultats du calcul de la charge q, de la valence libre F et de l'application de ces calculs à la réactivité chimique. Dans un prochain article, nous espérons donner les résultats du calcul des spectres électroniques.

2. Calculs.

Roothaan [10] a donné en détail les formules générales du calcul des orbitales S.C.F. (dans l'approximation L.C.A.O.) pour des configurations à couches complètes de sorte que nous nous bornerons ici à donner pour notre méthode d'approximation semi-empirique les équations qui s'appliquent au cas particulier du naphtalène.

Ces orbitales S.C.F. peuvent s'exprimer et se calculer en fonction des orbitales atomiques (A.O.), mais il est plus commode et plus élégant de le faire en fonction des orbitales de symétrie (S.O.). Ceci aura pour conséquence immédiate de réduire l'équation séculaire du 10e ordre en deux équations séculaires du troisième ordre et deux du second ordre.

Nous considérons seulement les 10 orbitales 2 $p\pi$ associées aux 10 atomes de carbone du naphtalène. Si le naphtalène est numéroté comme suit :



Il est alors possible d'écrire immédiatement les 10 S.O. :

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_8)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2} (\chi_2 + \chi_3 + \chi_6 + \chi_7)$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_9 + \chi_{10})$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_4 - \chi_5 - \chi_8)$$

$$\sigma_5 = \frac{1}{2} (\chi_2 + \chi_3 - \chi_6 - \chi_7)$$

$$\sigma_6 = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_4 - \chi_5 + \chi_8)$$

$$\sigma_7 = \frac{1}{2} (\chi_2 - \chi_3 - \chi_6 + \chi_7)$$

$$\sigma_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_9 - \chi_{10}) \qquad (1)$$

$$\sigma_9 = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_8)$$

$$\sigma_{10} = \frac{1}{2} (\chi_2 - \chi_3 + \chi_6 - \chi_7)$$

Dans l'équation (1) les σ_i se rapportent aux S.O., les χ_i aux A.O. Comme on le montrera plus loin, le fait que les coefficients de normalisation de ces équations soient de simples nombres : ½ ou $1/\sqrt{2}$ est une conséquence directe des hypothèses fondamentales de cette théorie semi-empirique.

Exprimées à partir de ces S.O., les orbitales moléculaires peuvent alors s'écrire :

	Symétrie
$\Phi_1 = d_{11}\,\sigma_1 + d_{12}\,\sigma_2 + d_{13}\,\sigma_3$	b_{3u}
$\Phi_4 = d_{41}\,\sigma_1 + d_{42}\,\sigma_2 + d_{43}\,\sigma_3$	
$\Phi_8 = d_{81}\,\sigma_1 + d_{82}\,\sigma_2 + d_{83}\,\sigma_3$	
$\Phi_2 = d_{24}\,\sigma_4 + d_{25}\,\sigma_5$	b_{2g}
$\Phi_6 = d_{64}\,\sigma_4 + d_{65}\,\sigma_5$	
$\Phi_3 = d_{36}\,\sigma_6 + d_{37}\,\sigma_7 + d_{38}\,\sigma_8$	b_{1g}
$\Phi_7 = d_{76}\,\sigma_6 + d_{77}\,\sigma_7 + d_{78}\,\sigma_8$	
$\Phi_{10} = d_{10,6}\,\sigma_6 + d_{10,7}\,\sigma_7 + d_{10,8}\,\sigma_8$	
$\Phi_5 = d_{59}\,\sigma_9 + d_{5,10}\,\sigma_{10}$	a_{1u}
$\Phi_9 = d_{99}\,\sigma_9 + d_{9,10}\,\sigma_{10}$	

L'ordre des Φ_i donné ici anticipe l'ordre que l'on trouvera pour les énergies des M.O. Il est naturellement le même que celui des énergies des orbitales de Hückel. La symétrie des orbitales est donnée par les notations de la théorie des groupes d'après les transformations des orbitales 2 $p\pi$ sous l'effet des opérations du groupe de symétrie D_{2h}.

Roothaan [10] a montré que dans le cas particulier des configurations à couches complètes, les coefficients S.C.F., D_{ir}, doivent satisfaire à une série d'équations que l'on peut écrire simplement :

$$\sum_r D_{ir} \left[H^{\sigma}_{rs} - S^{\sigma}_{rs}\, \varepsilon_i \right] = 0 \qquad r = 1, 2, 3, \ldots 10 \qquad (3)$$

où les H^{σ}_{rs} sont les éléments de matrice de l'hamiltonien S.C.F., et les S^{σ}_{rs} sont, comme d'habitude, les intégrales de recouvrement entre r et s. L'indice supérieur σ nous rappelle que nous avons affaire aux orbitales de symétrie. Les ε_i ont des valeurs telles que les D_{ir} aient une solution autre que la solution triviale.

Les H^{σ}_{rs} sont définis par l'équation :

$$H^{\sigma}_{rs} = I^{\sigma}_{rs} + G^{\sigma}_{rs} \qquad (4)$$

où :

$$I^{\sigma}_{rs} = \int \sigma_r^* (1)\ H_{\text{cœur}} (1)\ \sigma_s (1)\ d\tau \qquad (5)$$

et

$$H_{\text{cœur}} = T(1) + U_{\text{cœur}}(1) \qquad (6)$$

Où T (1) est l'opérateur énergie cinétique de l'électron (1) et $U_{\text{cœur}}$ (1) est l'opérateur énergie potentielle de l'électron (1) dans le champ du cœur.

$$G^{\sigma}_{rs} = \sum_i 2\, J_{i,rs} - K_{i,rs} \qquad i = 1, 2 \ldots 5 \qquad (7)$$

où :

$$J_{i,rs} = \int \Phi_i^* (1)\ \sigma_r^* (2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ \Phi_i (1)\ \sigma_s (2)\ d\tau_1\, d\tau_2 \qquad (8)$$

et :

$$K_{i,rs} = \int \Phi_i^* (1)\ \sigma_r^* (2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ \Phi_i (2)\ \sigma_s (1)\ d\tau_1\, d\tau_2 \qquad (9)$$

Les H^{σ}_{rs} ne sont pas connus mais dépendent du choix des d_{ir}, étant donné que les G^{σ}_{rs} dépendent des orbitales occupées Φ_i. On utilise une méthode d'approximations successives. On part d'une série de d_{ir} que l'on se donne à priori, on calcule les H^{σ}_{rs} on résoud l'équation séculaire, et on obtient les ε_i et une nouvelle série de d_{ir}. On répète ce procédé jusqu'à ce que l'on trouve une série de coefficients « self-consistents ».

Le calcul des H^{σ}_{rs} se simplifie considérablement si l'on fait les hypothèses suivantes :

1) Les intégrales moléculaires biélectroniques sont au cours du calcul développées en fonction d'intégrales atomiques qu'il est commode d'écrire ainsi :

$$\int \chi_p^* (1)\ \chi_r^* (2)\ \frac{e^2}{r_{12}}\ \chi_q (1) \chi_s (2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = [\chi_p \chi_q / \chi_r \chi_s] \qquad (10)$$

et on fait l'hypothèse que cette intégrale est nulle sauf pour $p = q$ et $r = s$. En d'autres termes, les

intégrales biélectroniques sont toujours une combinaison linéaire d'intégrales atomiques coulombiennes.

2) Il s'en suit d'après (1) que l'intégrale de recouvrement :

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q \, d\tau = 1 \quad si \; p = q, \text{ et } 0 \text{ si } p \neq q.$$

3) On exprime aussi en fonction d'intégrales atomiques les intégrales monoélectroniques que l'on peut écrire :

$$I_{pq} = \int \chi_p^* (1) \, H_{c\oe ur} (1) \, \chi_q (1) \, d\tau \qquad (11)$$

On suit le schéma général suggéré en premier par Goeppert-Meyer et Sklar pour l'évaluation des intégrales monoélectroniques, mais en faisant les simplifications suivantes. On considère seulement deux cas :

(a) lorsque $p = q$

$$I_{pp} = W_{2p} - \sum_{r \neq p} \{ [pp \mid rr] + [r : pp] \} \qquad (12)$$

où W_{2p} est comme d'habitude le potentiel d'ionisation d'un électron 2 p dans l'état de valence du carbone. Les $[pp \mid rr]$ sont définis par (10) et $[r : pp]$ est l'intégrale habituelle de pénétration coulombienne entre p et l'atome neutre de carbone r. On ne tient pas compte ici de l'effet des atomes d'hydrogène suivant en cela la méthode de Goeppert-Meyer et Sklar.

(b) lorsque p et q sont voisins, la valeur de l'intégrale (11) est prise empiriquement : ici, à partir des données des spectres électroniques du benzène et de l'éthylène.

Pariser et Parr [3] ont développé dans le détail une méthode précise pour déterminer les valeurs des intégrales atomiques à un et deux centres, aussi ne sera-t-il pas nécessaire de la reproduire ici.

Pariser et Parr n'ont pas donné de valeurs particulières pour (r: pp) et dans le calcul reproduit ici, on lui a donné la valeur moyenne de 0,6 eV quand r et p sont voisins, de 0,1 eV quand r et p sont séparés seulement par un atome et de zéro dans tous les autres cas. Pour être plus exact naturellement, la valeur de (r : pp) devrait être fonction de la distance entre les atomes r et p mais le fait de prendre une valeur moyenne n'introduit dans les calculs qu'une erreur négligeable.

Avec cet additif aux équations générales données par Pariser et Parr, il est possible de déterminer directement la valeur des intégrales atomiques ; elles sont données dans le tableau I.

Les valeurs des intégrales portant sur les S.O., peuvent être calculées en utilisant les équations (1) ; elles sont données dans le tableau II.

Tableau I

Valeurs des intégrales atomiques (en eV)

a) Intégrales monoélectroniques :

I_{11}	— 48,03*
I_{22}	— 44,89
I_{99}	— 55,71
I_{12}	— 2,82
I_{23}	— 2,23
I_{19}	— 2,00

(*) Relativement à W_{2p} pris comme zéro.

b) Intégrales biélectroniques :

[11 | 11]	10,53	[22 | 77]	2,93
[11 | 22]	7,36	[22 | 88]	3,72
[11 | 33]	5,49	[22 | 99]	5,46
[11 | 44]	4,88	[22 | 10,10]	4,88
[11 | 55]	3,72	[33 | 44]	7,36
[11 | 66]	3,36	[33 | 55]	3,72
[11 | 77]	3,72	[33 | 66]	2,93
[11 | 88]	5,38	[33 | 77]	2,82
[11 | 99]	7,23	[33 | 88]	3,36
[11 | 10,10]	5,40	[33 | 99]	4,88
[22 | 33]	7,27	[33 | 10,10]	5,46
[22 | 44]	5,49	[44 | 55]	5,38
[22 | 55]	3,36	[44 | 66]	3,72
[22 | 66]	2,82	[44 | 77]	3,36
[44 | 88]	3,72	[66 | 88]	5,49
[44 | 99]	5,40	[66 | 99]	4,88
[44 | 10,10]	7,23	[66 | 10,10]	5,46
[55 | 66]	7,36	[77 | 88]	7,36
[55 | 77]	5,49	[77 | 99]	5,46
[55 | 88]	4,88	[77 | 10,10]	4,88
[55 | 99]	5,40	[88 | 99]	7,23
[55 | 10,10]	7,23	[88 | 10,10]	5,40
[66 | 77]	7,27	[99 | 10,10]	7,27

Avec les valeurs des intégrales portant sur les S.O., données dans le tableau II, il est possible de déterminer facilement les éléments H^{σ}_{rs} une fois que l'on s'est donné une valeur pour les d_{ir}. Il est intéressant d'indiquer brièvement comment on procède.

Si l'on suppose :

$$\left.\begin{array}{lll}
(1) & \dfrac{d_{11}}{d_{12}} = 1{,}132 \; ; & \dfrac{d_{13}}{d_{12}} = 1{,}238 \\
(2) & \dfrac{d_{24}}{d_{25}} = 0{,}677 & \\
(3) & \dfrac{d_{36}}{d_{37}} = 1{,}725 \; ; & \dfrac{d_{38}}{d_{37}} = 0{,}974 \\
(4) & \dfrac{d_{41}}{d_{42}} = 0{,}152 \; ; & \dfrac{d_{43}}{d_{42}} = -0{,}946 \\
(5) & \dfrac{d_{59}}{d_{5,10}} = 1{,}417 &
\end{array}\right\} \qquad (13)$$

TABLEAU II

Valeurs des intégrales portant sur les orbitales de symétrie (en eV)

a) Intégrales monoélectroniques :

$-I_{11}$	48,03	$-I_{77}$	42,66	$-I_{.3}$	0
$-I_{22}$	47,12	$-I_{88}$	53,48	$-I_{45}$	2,82
$-I_{33}$	57,94	$-I_{99}$	48,03	$-I_{67}$	2,82
$-I_{44}$	48,03	$-I_{10\cdot10}$	42,66	$-I_{68}$	2,83
$-I_{55}$	47,12	$-I_{12}$	2,82	$-I_{78}$	0
$-I_{66}$	48,03	$-I_{13}$	2,83	$-I_{9\cdot10}$	2,82

b) Intégrales biélectroniques de COULOMB et d'échange.

<table>
<tr><td>[11 | 11]</td><td>6,13</td><td>[33 | 55]</td><td>5,17</td><td>[19 | 19]</td><td>1,00</td></tr>
<tr><td>[22 | 22]</td><td>5,89</td><td>[33 | 66]</td><td>8,90</td><td>[25 | 25]</td><td>3,01</td></tr>
<tr><td>[33 | 33]</td><td>8,90</td><td>[33 | 77]</td><td>6,32</td><td>[27 | 27]</td><td>0,84</td></tr>
<tr><td>[44 | 44]</td><td>6,13</td><td>[33 | 88]</td><td>5,17</td><td>[2,10 | 2,10]</td><td>0,80</td></tr>
<tr><td>[55 | 55]</td><td>5,89</td><td>[33 | 99]</td><td>4,99</td><td>[38 | 38]</td><td>1,63</td></tr>
<tr><td>[66 | 66]</td><td>6,13</td><td>[33 | 10,10]</td><td>6,13</td><td>[46 | 46]</td><td>1,00</td></tr>
<tr><td>[77 | 77]</td><td>5,89</td><td>[44 | 55]</td><td>4,99</td><td>[49 | 49]</td><td>1,83</td></tr>
<tr><td>[88 | 88]</td><td>8,90</td><td>[44 | 66]</td><td>6,13</td><td>[57 | 57]</td><td>0,80</td></tr>
<tr><td>[99 | 99]</td><td>6,13</td><td>[44 | 77]</td><td>4,99</td><td>[5,10 | 5,10]</td><td>0,84</td></tr>
<tr><td>[10,10 | 10,10]</td><td>5,89</td><td>[44 | 88]</td><td>6,32</td><td>[69 | 69]</td><td>1,58</td></tr>
<tr><td>[11 | 22]</td><td>4,99</td><td>[44 | 99]</td><td>6,13</td><td>[7,10 | 7,10]</td><td>3,01</td></tr>
<tr><td>[11 | 33]</td><td>6,32</td><td>[44 | 10,10]</td><td>4,99</td><td>[14 | 25]</td><td>1,44</td></tr>
<tr><td>[11 | 44]</td><td>6,13</td><td>[55 | 66]</td><td>4,99</td><td>[14 | 69]</td><td>1,58</td></tr>
<tr><td>[11 | 55]</td><td>4,99</td><td>[55 | 77]</td><td>5,89</td><td>[14 | 7,10]</td><td>1,44</td></tr>
<tr><td>[11 | 66]</td><td>6,13</td><td>[55 | 88]</td><td>5,17</td><td>[16 | 27]</td><td>0,56</td></tr>
<tr><td>[11 | 77]</td><td>4,99</td><td>[55 | 99]</td><td>4,99</td><td>[16 | 38]</td><td>0,92</td></tr>
<tr><td>[11 | 88]</td><td>6,32</td><td>[55 | 10,10]</td><td>5,89</td><td>[16 | 49]</td><td>1,83</td></tr>
<tr><td>[11 | 99]</td><td>6,13</td><td>[66 | 77]</td><td>4,99</td><td>[16 | 5,10]</td><td>0,56</td></tr>
<tr><td>[11 | 10,10]</td><td>4,99</td><td>[66 | 88]</td><td>6,32</td><td>[19 | 2,10]</td><td>0,37</td></tr>
<tr><td>[22 | 33]</td><td>5,17</td><td>[66 | 99]</td><td>6,13</td><td>[19 | 46]</td><td>1,00</td></tr>
<tr><td>[22 | 44]</td><td>4,99</td><td>[66 | 10,10]</td><td>4,99</td><td>[19 | 57]</td><td>0,37</td></tr>
<tr><td>[22 | 55]</td><td>5,89</td><td>[77 | 88]</td><td>5,17</td><td>[25 | 69]</td><td>1,44</td></tr>
<tr><td>[22 | 66]</td><td>4,99</td><td>[77 | 99]</td><td>4,99</td><td>[25 | 7,10]</td><td>3,01</td></tr>
<tr><td>[22 | 77]</td><td>5,89</td><td>[77 | 10,10]</td><td>5,89</td><td>[27 | 38]</td><td>0,29</td></tr>
<tr><td>[22 | 88]</td><td>5,17</td><td>[88 | 99]</td><td>6,32</td><td>[27 | 49]</td><td>0,56</td></tr>
<tr><td>[22 | 99]</td><td>4,99</td><td>[88 | 10,10]</td><td>5,17</td><td>[27 | 5,10]</td><td>0,84</td></tr>
<tr><td>[22 | 10,10]</td><td>5,89</td><td>[99 | 10,10]</td><td>4,99</td><td>[2,10 | 46]</td><td>0,37</td></tr>
<tr><td>[33 | 44]</td><td>6,32</td><td>[14 | 14]</td><td>1,58</td><td>[2,10 | 51]</td><td>0,80</td></tr>
<tr><td>[illegible]</td><td>[illegible]</td><td>[16 | 16]</td><td>1,83</td><td>[38 | 49]</td><td>0,92</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>[38 | 5,10]</td><td>0,29</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>[46 | 57]</td><td>0,37</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>[46 | 5,10]</td><td>0,37</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>[49 | 5,10]</td><td>0,56</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>[69 | 7,10]</td><td>1,44</td></tr>
</table>

Alors l'intégrale coulombienne :

$$J^{\sigma}_{1,11} = \int (d_{11}\,\sigma_1 + d_{12}\,\sigma_2 + d_{13}\,\sigma_3)\,(1)\,(d_{11}\,\sigma_1 + d_{12}\,\sigma_2 + d_{13}\,\sigma_3)\,(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\sigma_1\,(2)\,\sigma_1\,(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

$$= \frac{1}{3{,}8158}\left\{d^2_{11}\,[11 \mid 11]^{\sigma} + d^2_{12}\,[22 \mid 11]^{\sigma} + d^2_{13}[33 \mid 11]\right\}$$

$$= 5{,}908$$

Tous les termes en croix disparaissent par suite des hypothèses que nous avons faites. Les valeurs des intégrales $J^{\sigma}_{i,r\cdot s}$ et $K^{\sigma}_{i,r\cdot s}$ sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

a) Intégrales coulombiennes (*). e(V)

1,11	5,908	3,11	5,935	5,11	5,751
1,22	5,298	3,22	5,208	5,22	5,289
1,33	7,056	3,33	6,583	5,33	5,538
2,11	5,348	4,11	5,626		
2,22	5,607	4,22	5,542		
2,33	5,531	4,33	6,925		

(*) On peut montrer facilement qu'il existe les identités suivantes :

$i,11 = i,44 = i,66 = i,99$
$i,22 = i,55 = i,77 = i,10\ 10$
$i,33 = i,88$
$i,12 = i,13 = i,23 = i,45 = i,67 = i,68 = i,78 = i,9\ 10 = 0$

b) Intégrales d'échange :

1,11	2,059	2,12	0,668	3,44	0,604
1,22	1,544	2,13	0	3,55	0,163
1,33	3,578	2,23	0	3,45	0,130
1,12	1,481	2,44	1,925	3,66	3,704
1,13	2,322	2,55	4,040	3,77	1.196
1,23	1,678	2,45	2,316	3,88	1,715
1,44	0,531	2,66	0,314	3,67	1,748
1,55	0,789	2,77	0,549	3,68	2,156
1,45	0,427	2,88	0	3,78	1,023
1,66	0,615	2,67	0,172	3,99	0,955
1,77	0,220	2,68	0	3,10,10	0,611
1,88	0,655	2,78	0	3,9.10	0,505
1,67	0,166	2,99	0,575	4,11	0,074
1,68	0,338	2,10,10	0,576	4,22	3,070
1,78	0,094	2,9,10	0,260	4,33	4,154
1,99	0,336	3,11	1,106	4,12	0,396
1,10,10	0,210	3,22	0,171	4,13	— 0,474
1,9,10	0,110	3,33	0,314	4,23	— 2,550
2,11	0,496	3,12	0,196	4,44	0,019
2,22	2,065	3,13	0,314	4,55	1,569
2,33	0	3,23	0,057	4,45	0,114
4,66	0,022	5,11	0,668	5,66	1,055
4,77	0,438	5,22	0,266	5,77	1,001
4,88	0,761	5,32	0	5,88	0
4,67	0,044	5,12	0,174	5,67	0,678
4,68	— 0,069	5,13	0	5,68	0
4,78	— 0,143	5,23	0	5,78	0
4,99	0,012	5,44	1,222	5,99	4,092
4,10,10	0,417	5,55	1,279	5,10,10	1,958
4,9,10	0,029	5,45	1,264	5,9,10	2,351

Utilisant les équations (4) et (7), il est alors nécessaire de résoudre les équations séculaires suivantes :

$$\begin{vmatrix} 4{,}703-\varepsilon & -5{,}735 & -4{,}992 \\ -5{,}735 & -0{,}344-\varepsilon & 0{,}814 \\ -4{,}992 & 0{,}814 & -1{,}920-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (b_{3u})$$

$$\begin{vmatrix} 4{,}804-\varepsilon & -6{,}071 \\ -6{,}071 & -0{,}069-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (b_{2g})$$

$$\begin{vmatrix} 3{,}396-\varepsilon & -5{,}629 & -5{,}255 \\ -5{,}629 & 7{,}826-\varepsilon & -0{,}974 \\ -5{,}255 & -0{,}974 & 7{,}455-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (b_{1g})$$

$$\begin{vmatrix} 3{,}136-\varepsilon & -6{,}075 \\ -6{,}075 & 7{,}457-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (a_{1u})$$

(15)

et les cinq racines les plus basses avec les coefficients correspondants sont :

$$\left.\begin{array}{llll}
\varepsilon_1 = -5{,}826 & (b_{3u}) & \dfrac{d_{12}}{d_{11}} = 1{,}132 \; ; & \dfrac{d_{13}}{d_{12}} = 1{,}238 \\
\varepsilon_2 = -4{,}174 & (b_{2g}) & \dfrac{d_{24}}{d_{25}} = 0{,}676 & \\
\varepsilon_3 = -2{,}837 & (b_{1g}) & \dfrac{d_{36}}{d_{37}} = 1{,}726 \; ; & \dfrac{d_{38}}{d_{32}} = 0{,}976 \\
\varepsilon_4 = -1{,}982 & (b_{3u}) & \dfrac{d_{41}}{d_{42}} = 0{,}151 \; ; & \dfrac{d_{43}}{d_{42}} = -0{,}946 \\
\varepsilon_5 = -1{,}151 & (a_{1u}) & \dfrac{d_{59}}{d_{5,10}} = 1{,}417 &
\end{array}\right\} \qquad (16)$$

On voit que l'accord entre (13) et (16) est très raisonnablement « self-consistent ». Dans ce calcul sur le naphtalène, on a obtenu cet accord au bout de 10 itérations.

On peut alors immédiatement déterminer les coefficients S.C.F. des cinq orbitales liantes du naphtalène au moyen de l'équation (1). Les orbitales antiliantes peuvent être déterminées à partir des cinq racines restantes des équations séculaires (15), mais il est bon de rappeler ici que les orbitales antiliantes sont des orbitales « supplémentaires » et qu'elles ont été trouvées seulement comme un « sous-produit » du calcul. Pour les états excités, qui ont des configurations avec des électrons situés sur les orbitales antiliantes, on doit déterminer les coefficients S.C.F. de ces états excités par un nouveau système d'itérations beaucoup plus compliqué, ce qui, en pratique serait généralement trop difficile à faire.

Les coefficients S.C.F. des orbitales liantes et les coefficients « supplémentaires » des orbitales antiliantes sont :

si l'on construit les configurations d'un état donné à couches complètes à partir des orbitrales S.C.F de cet état, l'élément matriciel entre la configuration la plus basse et la configuration monoexcitée (dans une matrice d'interaction de configuration) doit alors être nul c'est-à-dire :

où :
$$\int \psi_0^* \, H \, \psi_1 \, d\tau = 0 \qquad (18)$$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det \Phi_1(1)\alpha(1)\Phi_1(2)\beta(2)\Phi_2(3)\alpha(3)\Phi_2(4)\beta(4)\Phi_3(5)\alpha(5)\ldots$$
$$\ldots \Phi_3(6)\beta(6)\Phi_4(7)\alpha(7)\Phi_4(8)\beta(8)\Phi_5(9)\alpha(9)\Phi_5(10)\beta(10)|$$
$$= |\Phi_1 \overline{\Phi}_1 \Phi_2 \overline{\Phi}_2 \Phi_3 \overline{\Phi}_3 \Phi_4 \overline{\Phi}_4 \Phi_5 \overline{\Phi}_5| \qquad (19)$$

On a un grand choix pour la détermination de ψ_1 (rappelant que $\Xi_i \times \Xi_i = Ag$ où Ξ_i est une des représentations irréductibles (b_{3u}, b_{2g}, b_{1g} ou a_{1u}) et pour faire ce calcul, on l'a pris ici égale à :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Big[|\Phi_1 \overline{\Phi}_1 \Phi_2 \overline{\Phi}_3 \Phi_3 \overline{\Phi}_4 \Phi_4 \overline{\Phi}_5 \Phi_5 \overline{\Phi}_6| - |\Phi_1 \overline{\Phi}_1 \overline{\Phi}_2 \overline{\Phi}_3 \Phi_3 \overline{\Phi}_4 \Phi_4 \overline{\Phi}_5 \Phi_5 \Phi_6| \Big] \qquad (20)$$

et :
$$H = \sum_{\nu} H(\nu) + \sum_{\nu} T(\nu) + \sum_{\mu<\nu} \frac{e}{r_{\mu\nu}} \qquad (21)$$

En l'exprimant à partir d'intégrales portant sur des *orbitales moléculaires*, on trouve directement pour l'équation (18) :

$$\int \psi_0^* \, H \, \psi_1 \, d\tau = \sqrt{2} \, (2 \, H_{cœur} \, 6 + 2 \, [11 \mid 26] + 2 \, [33 \mid 26] + 2 \, [44 \mid 26] + 2 \, [55 \mid 26] + [22 \mid 26]$$
$$- [12 \mid 16] - [32 \mid 36] - [42 \mid 46] - [52 \mid 56]) \qquad (22)$$

où :
$$2 \, H_{cœur} \, 6 = \int \Phi_2^* (1) \, H_{cœur} (1) \, \Phi_6 (1) \, d\tau \qquad (23)$$

		Symétrie
Orbitales liantes	$\Phi_1 = 0{,}2898 (\chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_8) + 0{,}2561 (\chi_2 + \chi_3 + \chi_6 + \chi_7) + 0{,}4184 (\chi_9 + \chi_{10})$	b_{3u}
	$\Phi_2 = 0{,}2801 (\chi_1 + \chi_4 - \chi_5 - \chi_8) + 0{,}4142 (\chi_2 + \chi_3 - \chi_6 - \chi_7)$	b_{2g}
	$\Phi_3 = 0{,}3886 (\chi_1 - \chi_4 - \chi_5 + \chi_8) + 0{,}2252 (\chi_2 - \chi_3 - \chi_6 + \chi_7) + 0{,}3107 (\chi_9 - \chi_{10})$	b_{1g}
	$\Phi_4 = 0{,}0546 (\chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_8) + 0{,}3610 (\chi_2 + \chi_3 + \chi_6 + \chi_7) - 0{,}4832 (\chi_9 + \chi_{10})$	b_{3u}
	$\Phi_5 = 0{,}4085 (\chi_1 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_8) + 0{,}2883 (\chi_2 - \chi_3 + \chi_6 - \chi_7)$	a_{1u}
Orbitales antiliantes	$\Phi_6 = 0{,}4142 (\chi_1 + \chi_4 - \chi_5 - \chi_8) - 0{,}2801 (\chi_2 + \chi_3 - \chi_6 - \chi_7)$	b_{2g} (17)
	$\Phi_7 = 0{,}0196 (\chi_1 - \chi_4 - \chi_5 + \chi_8) - 0{,}3312 (\chi_2 - \chi_3 - \chi_6 + \chi_7) + 0{,}5291 (\chi_9 - \chi_{10})$	b_{1g}
	$\Phi_8 = 0{,}4038 (\chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_8) - 0{,}2326 (\chi_2 + \chi_3 + \chi_6 + \chi_7) - 0{,}2563 (\chi_9 + \chi_{10})$	b_{3u}
	$\Phi_9 = 0{,}2883 (\chi_1 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_8) - 0{,}4085 (\chi_2 - \chi_3 + \chi_6 - \chi_7)$	a_{1u}
	$\Phi_{10} = 0{,}3082 (\chi_1 - \chi_4 - \chi_5 + \chi_8) - 0{,}2938 (\chi_2 - \chi_3 - \chi_6 + \chi_7) - 0{,}3707 (\chi_9 - \chi_{10})$	b_{1g}

Il serait vraiment improbable dans un procédé de calcul itératif comme celui-ci que des erreurs numériques qui se produiraient passent inaperçues. Il existe cependant un moyen de contrôle des calculs qu'il est bon d'appliquer. LEFEBVRE [12] a rappelé un théorème dû originairement à BRILLOUIN [13],

et :
$$[ij \mid kl] = \int \Phi_i^* (1) \, \Phi_k^* (2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_j(1) \, \Phi_l(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \qquad (24)$$

Pour exprimer (23) et (24) à partir d'intégrales portant sur des *orbitales atomiques*, le procédé est le même que celui utilisé pour évaluer (10) et (11).

C'est-à-dire :

$$2\ H_{cœur}\ 6 = 4\ [A\ (I_{11} - I_{22} - I_{23}) + B I_{12}] \qquad (25)$$

où : A = 0, 116, B = 0,0931. et :

$$\begin{aligned}(11 \mid 26) = {} & A\ [4(1 \mid 1 \mid 1) - 1 \mid 2 - 1 \mid 3 + 2\ (1 \mid 4) + 2\ (1 \mid 5) - 1 \mid 6 - 1 \mid 7 + 2\ (1 \mid 8) - 4 \mid 2 - 4 \mid 3 + 2\ (4 \mid 5) - 4 \mid 6 - 4 \mid 7 + 2 \\ & (4 \mid 8) - 5 \mid 2 - 5 \mid 3 - 5 \mid 6 - 5 \mid 7 + 2\ (5 \mid 8) - 8 \mid 2 - 8 \mid 3 - 8 \mid 6 - 8 \mid 7] \\ & + B\ [- 4\ (1 \mid 1) + 2 \mid 1 - 2\ (2 \mid 3) + 2 \mid 4\ 2 \mid 5 - 2\ (2 \mid 6) - 2\ (2 \mid 7) + 2 \mid 8 + 3 \mid 1 + 3 \mid 4 + 3 \mid 5 - 2\ (3 \mid 6) - \\ & 2\ (3 \mid 7) + 3 \mid 8 + 6 \mid 1 + 6 \mid 4 + 6 \mid 5 - 2\ (6 \mid 7) + 6 \mid 8 + 7 \mid 1 + 7 \mid 4 + 7 \mid 5 + 7 \mid 8] \\ & + C\ [9 \mid 1 - 9 \mid 2 - 9 \mid 3 + 9 \mid 4 + 9 \mid 5 - 9 \mid 6 - 9 \mid 7 + 9 \mid 8 + 10 \mid 1 - 10 \mid 2 - 10 \mid 3 + 10 \mid 4 + 10 \mid 5 - 10 \mid 6 \\ & - 10 \mid 7 + 10 \mid 8]\end{aligned}$$

où : A = 0,00974, B = 0,00761, C = 0,0233 et $i \mid j$ est une notation plus simple pour les intégrales coulombiennes $ii \mid jj$.

Le tableau IV donne les résultats du calcul des intégrales moléculaires de l'équation (22).

TABLEAU IV

Intégrales	Valeur (en eV)
[2 H (cœur) 6]	— 1,472
[11 | 26]	0,282
[22 | 26]	— 0,121
[33 | 26]	0,338
[44 | 26]	0,037
[55 | 26]	0,214
[12 | 16]	0,038
[32 | 36]	0,254
[42 | 46]	— 0,677
[52 | 56]	0,535

On trouve ainsi que l'équation (18) à la valeur de $\sqrt{2}$ (0,003) qui est probablement aussi voisine de zéro que l'on pouvait s'y attendre en utilisant le nombre de chiffres significatifs du tableau I.

3. Discussion.

a) Potentiel d'ionisation :

Si l'on suppose que l'énergie d'ionisation d'une molécule est égale à la valeur négative de l'énergie associée à l'orbitale supérieure occupée [8], on trouve alors immédiatement pour le naphtalène la valeur :

$$I_n = -\ (W_{2p} - 1{,}15) = -\ (- 11{,}28 - 1{,}15) = 12{,}43 \text{ eV} \qquad (27)$$

qui est beaucoup plus grande que la valeur expérimentale de 8,30 eV ce résultat très décevant rejoint les calculs faits précédemment sur le butadiène [7].

Si nous suivons, cependant, la suggestion de POPLE et si nous supposons que le potentiel d'ionisation de l'éthylène peut être exactement calculé nous arrivons à un résultat un peu différent.

L'orbitale liante occupée de l'éthylène a la forme habituelle :

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\chi_1 + \chi_2) \qquad (28)$$

et son énergie est donnée par la formule :

$$\varepsilon_1 = I_1 + J_{11} \qquad (29)$$

où I et J sont des intégrales moléculaires.

Exprimée à partir des intégrales atomiques :

$$\varepsilon_1 = W_{2p} - \{ [11 \mid 22] + [1 : 22] \} + I_{12} + \tfrac{1}{2} \{ [11 \mid 11] + [11 \mid 22] \} \qquad (30)$$

En utilisant les valeurs des intégrales données par PARISER et PARR [3] pour une distance internucléaire de 1,35 Å et en supposant que 1: 22 = 0,6 eV

$$\varepsilon_1 = W_{2p} - 1{,}94 \text{ eV} = - 13{,}22 \text{ eV} \qquad (31)$$

valeur qui dépasse de 2,60 eV la valeur expérimentale du potentiel d'ionisation de l'éthylène [10,62 eV [15]].

En faisant cette correction sur le calcul du naphtalène nous arrivons à une valeur de 9,83 eV qui est encore trop forte de presque plus de 1,5 eV ce résultat contraste singulièrement avec l'écart de seulement 0,02 eV avec la valeur expérimentale calculée par POPLE en utilisant simplement les fonctions d'onde de HÜCKEL.

Cette différence entre les résultats de deux calculs très voisins est due :

1. à une valeur différente de I_{12} prise empiriquement (— 2,130 eV par POPLE contre — 2,92 eV ici) pour une distance C — C de 1,35 Å ; 2. près de la moitié du désaccord doit provenir de l'hypothèse faite par POPLE que toutes les longueurs des liaisons dans le naphtalène sont de 1,35 Å.

Comme nous l'avons vu, l'erreur que cela entraîne par rapport aux valeurs expérimentales varie entre 0,01 Å et 0,07 Å et la répercussion sur le potentiel d'ionisation semble devoir être importante.

De plus, le fait de supposer que tous les potentiels d'ionisation doivent être pris relativement à l'éthylène introduit une hypothèse supplémentaire dans le calcul qui tend à première vue à cacher des désaccords très sérieux entre les valeurs théoriques et expérimentales.

b) Indices de liaison et longueurs des liaisons.

POPLE a montré que si on calcule les indices de liaison et par là les longueurs des liaisons à partir

des orbitales S.C.F., l'accord entre les longueurs des liaisons théoriques et expérimentales est meilleur que si l'on utilise les orbitales de Hückel. Ces orbitales S.C.F. ont été calculées par une méthode très voisine de celle décrite dans cet article, elle n'en diffère que par les deux points précisés plus haut, les calculs ne sont donc pas absolument comparables, mais il est probable que les principaux points de notre discussion restent néanmoins valables.

Dans le tableau V sont donnés les résultats des différents calculs. Les longueurs des liaisons ont été calculées à partir de l'indice de liaison en utilisant la formule de Coulson ([16]).

$$\chi = s - \frac{s - d}{1 + K(1 - p)/p} \qquad (32)$$

où x = longueur d'une liaison, s = longueur d'une simple liaison et d = longueur d'une double liaison, p est l'indice de liaison et k est une constante à laquelle on devrait donner probablement maintenant la valeur de 0,8025 plutôt que de 0,765 comme l'avait proposé Coulson en 1939, étant donné la précision actuelle de nos connaissances sur les longueurs des liaisons simples, doubles et triples. Ceci, cependant, ne peut pas entraîner de grandes différences entre les longueurs des liaisons calculées :

Tableau V

Liaison	1 — 2	2 — 3	1 — 9	9 — 10
Indice de liaison (en utilisant les orbitales d'Hückel)	1,725	1,603	1,554	1,518
Indice de liaison (Pople)	1,78	1,54	1,50	1,60
Indice de liaison (dans cet article)	1,830	1,467	1,449	1,676
Longueur de liaison en Å (en utilisant les orbitales d'Hückel)	1,384	1,406	1,416	1,424
Longueur de liaison en Å (Pople, valeur non ajustée)	1,376	1,420	1,428	1,408
Longueur de liaison en Å (cet article)	1,368	1,436	1,440	1,396
observée en Å	1,365	1,404	1,424	1,393

On peut tirer de l'étude de ce tableau un certain nombre de remarques intéressantes. Tout d'abord, on voit en regardant les deux dernières lignes du tableau V qu'on n'a pas obtenu par le calcul ce qu'on y avait introduit au départ. On avait pris les valeurs expérimentales des longueurs des liaisons pour calculer les intégrales coulombiennes, mais on trouve que, tandis que l'accord entre l' « entrée » et la « sortie » est satisfaisant pour les liaisons 1-2 et 9-10, on ne peut en dire, hélas, autant pour les liaisons 2-3 et 1-9. L'écart est ici respectivement de 0,032 Å et 0,016 Å.

Dans la méthode générale de calcul des longueurs des liaisons on suppose que pour les hydrocarbures alternants les intégrales coulombiennes sont égales ainsi que les intégrales d'échange (c'est-à-dire que les longueurs des liaisons sont égales) et on calcule ensuite à partir des fonctions d'onde résultantes les indices de liaison qui donnent des longueurs de liaisons qui ne sont pas toutes égales. Ce n'est donc pas surprenant que nous trouvions une différence entre les longueurs des liaisons supposées et calculées.

Cependant, il y a un ou deux points de cet ensemble de résultats qui semblent inquiétants et qui méritent quelques mots de discussion. La méthode générale qui a été décrite brièvement dans le paragraphe précédent pour le calcul des indices et des longueurs des liaisons, n'est naturellement que la première étape d'un calcul qui devrait se répéter jusqu'à ce qu'on ait trouvé la « self-consistence » des indices et des longueurs des liaisons ; c'est-à-dire, les nouvelles longueurs des liaisons donnent de nouveaux β qui ne sont plus égaux (par exemple en utilisant le potentiel de Lennard-Jones), on trouve une nouvelle fonction d'onde, on calcule de nouveaux indices et de nouvelles longueurs de liaison etc... Quand on calcule les longueurs de liaison on doit sûrement faire l'hypothèse implicite que dès la première étape du calcul on arrive à des indices et des longueurs de liaison essentiellement « self-consistents » et qu'une répétition du calcul n'entraînerait que des modifications du second ordre. Il ne semble pas qu'on ait effectué un calcul intératif de ce genre en utilisant les orbitales de Hückel : d'après ce que l'on sait, on a de bonnes raisons de le croire ([17]). Etant donné l'immense travail que nécessite un calcul S.C.F. du type « non-empirique », on ne connait pas de séries « self-consistentes » de longueurs de liaisons à partir des fonctions d'onde S.C.F. Même par la méthode de calcul donnée dans cet article, cela nécessiterait un travail trop grand pour le naphtalène.

Cependant, d'après nos résultats et ceux de Pople, il n'est pas du tout certain que, si l'on faisait le calcul, on obtiendrait des distances internucléaires « self-consistentes » proches des distances expérimentales et l'on serait alors peut-être conduit à reconsidérer tout le problème du calcul des longueurs de liaison : le calcul des indices de liaison est un procédé mathématique parfaitement correct, mais l'expression mathématique des longueurs de liaison est une hypothèse empirique « ad-hoc ». Dans

certains cas, elle conduit à un bon accord avec l'expérience, dans d'autres à un moins bon.

On doit remarquer ici qu'il n'est pas certain que les fonctions d'onde S.C.F. donnent de meilleurs indices de liaison que les fonctions d'onde de HÜCKEL [18]. Si l'indice de liaison était une fonction directe de l'énergie minimum, ce devrait être le cas pour les fonctions d'onde S.C.F. mais comme le relation entre l'énergie et le calcul de longueur de liaison à partir de l'indice de liaison n'est pas du tout prouvée, on peut alors certainement concevoir que les fonctions de HÜCKEL puissent être « meilleures » à ce point de vue.

c) *Réactivité chimique.*

Il est intéressant de voir rapidement les applications à la réactivité chimique que l'on peut faire à partir de ces fonctions d'onde S.C.F. du naphtalène. Il est naturellement bien connu qu'avec les hypothèses habituelles de l'approximation d'HÜCKEL, c'est-à-dire avec des intégrales coulombiennes et d'échange égales respectivement pour tous les atomes de carbone et pour toutes les liaisons carbone-carbone, la charge q sur tous les atomes de carbone est égale à l'unité [19]. Dans cette nouvelle approximation semi-empirique où l'on prend égales les quantités correspondant aux intégrales de Coulomb et d'échange, on a démontré que cela reste vrai [9].

Avec les raffinements de calcul présentés dans cet article, le théorème n'est plus vrai et on doit s'attendre à de petites migrations de charge.

Rappelant que :

$$q_i = 2 \sum_j C_{ij}^2 \quad j = 1,2 \ldots\ldots 5 \qquad (33)$$

on trouve immédiatement la charge (voir tableau VI).

TABLEAU VI

Charge q des atomes de carbone du naphtalène

Sommet	1	2
q	0,967	1,026

Il apparaît donc une migration de charge assez importante : le sommet 2 devient un centre de charge négative tandis que le sommet 1 est un centre de charge positive. La substitution électrophile, c'est-à-dire l'attaque par Br^+, devrait être favorisée en position 2 tandis que la substitution nucléophile, c'est-à-dire l'attaque par NH_2^-, devrait être favorisée en position 1. Il est intéressant de noter ici qu'expérimentalement les deux substitutions électrophile et nucléophile sont généralement (mais pas toujours) favorisées en position 1 par rapport à la position 2.

Nous avons là un exemple qui s'ajoute à un ensemble déjà très important de résultats : il semble indiquer qu'on ne peut pas obtenir de prévisions de l'activité chimique (ou biologique) en bon accord avec l'expérience en considérant seulement la charge q, et qu'on doit traiter avec la plus grande réserve les conclusions tirées d'un calcul de ce genre.

Puisque l'approximation de HÜCKEL conduit à l'égalité de tous les q, on a suggéré récemment [20] qu'en considérant seulement les électrons qui occupent l'orbitale supérieure, on peut avoir une mesure de l'inégalité des charges qui peut être reliée correctement à la réactivité chimique. Dans le cas du naphtalène, ceci signifie que l'on utilise l'équation (33) avec la restriction que $j = 5$ seulement. Dans l'approximation de HÜCKEL, on trouve que l'orbitale supérieure occupée ou « orbitale frontière » (o. f.) est :

$$\Phi_{o.f.} = 0,426\,(\chi_1 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_8) + 0,264\,(\chi_2 - \chi_3 + \chi_6 - \chi_7) \qquad (34)$$

on a donc $q_1^{o.f} > q_2^{o.f.}$ et on trouve ainsi par le calcul que la position 1 serait plus réactive que la position 2 dans une substitution électrophile et vice-versa dans une substitution nucléophile. Il y a un point particulier que les chercheurs semblent avoir oublié jusqu'ici, c'est que la substitution nucléophile ne s'adapte pas à l'ensemble de leur théorie, bien qu'elle soit beaucoup moins fréquente que la substitution électrophile.

Mais ce qui importe davantage, c'est que ce travail tend à jeter un doute sur la validité du concept d' « orbitale-frontière ». Bien qu'à vrai dire, il ne soit pas possible de faire une comparaison directe entre cette approximation semi-empirique et celle de HÜCKEL, les résultats obtenus ici indiquent que les charges calculées à partir de l' « orbitale frontière » ne sont pas le reflet de celles que l'on obtient à partir d'un calcul plus détaillé (*).

Il est intéressant de faire remarquer que le calcul de la valence libre F au moyen de l'équation :

$$F_r = 1,414 - \sum_s P_{rs} \qquad (35)$$

donne le même résultat qualitatif pour les deux positions 1 et 2 que le calcul soit fait à partir des orbitales de HÜCKEL, ou à partir des orbitales S.C.F. données dans cet article.

(*) Depuis la rédaction de cet article, des modifications assez importantes ont été apportées au concept d' « orbitale frontière » en tant qu'explication de la réactivité chimique (21). Elles consistent à faire intervenir, dans le cas des réactions radicalaires et nucléophiles, la plus basse des orbitales inoccupées. De telles considérations sortent du cadre de cet article.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à exprimer sa reconnaissance à l'« United Stades Public Health Service » pour l'aide que lui a procurée sa bourse de recherches. Il remercie aussi M. R. DAUDEL et M. R. LEFEBVRE qui ont relu son manuscrit, et Mlle H. BRION qui a bien voulu le traduire en français.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. A. COULSON. — *Advances in Cancer Research* (1953).
(2) M. GOEPPERT-MAYER et A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.* (1938), **6**, 645.
(3) R. PARISER et R. PARR. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 466-767.
(4) C. MOSER. — *J. Chem. Soc.*, sous presse.
(5) R. LEFEBVRE. — *Ph. D. Thesis University of London*, (1953).
(6) A. PULLMAN et J. BAUDET. — *Comptes rendus* (1954), **238**, 241.
(7) C. MOSER. — *Comptes rendus* (1954), **238**, 1585.
(8) R. PARR et R. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1338.
(9) J. A. POPLE. — *Trans. Faraday Soc.* (1953), **49**, 1375.
(10) C. C. J. ROOTHAAN. — *Rev. Modern Phys.* (1951), **23**, 69.
(11*a*) ABRAHAMS, ROBERTSON et WHITE. — *Acta Cryst.* (1949), **2**, 233-238.
(11*b*) AHMED et CRUICKSHANK. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 852.
(12) R. LEFEBVRE. — *Comptes rendus* (1953), **231**, 1158.
(13) L. BRILLOUIN. — *Les Champs self-consistents de Hartree et de Fock* (1934).
(14) BIRGE. — *Phys. Rev.* (1931), **52**, 241.
(15) HONIG. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 105.
(16) C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc. A* (1939), **169**, 413.
(17) C. A. COULSON, R. DAUDEL et J. M. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc. A* (1951), **207**, 306.
(18) Cf. A. LAFORGUE. — *Thèse de doctorat*, Paris (1954).
(19) C. A. COULSON et G. RUSHBROOK. — *Proc. Camb. Phil. Soc.* (1940), **36**, 193.
(20) K. FUTUI, T. YONEZAWA et H. SHINGU. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 722.
(21) K. FUTUI, T. YONEZAWA, C. NAGATA et H. SHINGU. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 1433.

PROPRIÉTÉS DES SEMI-CONDUCTEURS COMPOSÉS B-Al

par J. LAGRENAUDIE
(E. N. S. Physique)

Manuscrit reçu le 29-9-54

SOMMAIRE

Le borocarbure d'Aluminium, de WÖHLER, présente une photovoltaïcité, dont le seuil précise l'énergie optique intrinsèque à 2,3 ev environ ; les caractéristiques courant-tension en continu s'écartent souvent de la loi d'Ohm, avec forme dissymétrique. Le composé $B^{12}Al$, étudié sous forme de blocs fondus, rappelle beaucoup le bore et semble, selon les diagrammes DEBYE, posséder une structure cristalline apparentée à celui-ci ; mais d'autres structures de $B^{12}Al$ restent aussi à envisager.

---

1. Introduction.

Il a été montré dans une étude effectuée à l'E. N. S. (Physique) que $B^{12}Al$ en lamelles bleues et le borocarbure d'Aluminium de WÖHLER en cristaux, sont semi-conducteurs. Leurs propriétés sont présentées plus en détail en ce qui suit : d'une part, les photo-effets sur le borure de WÖHLER ; d'autre part, les propriétés de conductibilité du $B^{12}Al$ fondu, ce dernier étant tiré d'un borure en poudre fourni par la Société Philips, Eindhoven.

2. Photo-effets sur le borure de Wöhler.

La répartition spectrale de la photo-conductivité, déjà étudiée, a été complétée par celle de la photovoltaïcité, qui se rencontre nettement sur la plupart des cristaux. Elle présente sensiblement la même répartition spectrale avec seuil (signal évanescent) vers $\lambda = 0{,}55\ \mu$, ce qui précise la valeur de 2, 3 *ev* environ pour l'énergie d'activation intrinsèque optique, à température ordinaire.

La présence de photovoltaïcité importante, et l'influence fréquente, sur la grandeur de la photoconductivité, du sens de la tension appliquée au spécimen, sont en faveur de barrières internes, qui peuvent être dues à des gradients de densité d'impuretés ou défauts de réseaux, justifiés par la complexité de structure.

Les caractéristiques courant-tension en continu, ont été observées sur divers échantillons, jusque vers 300 volts, en obscurité et sous éclairement en lumière blanche. Les spécimens sont toujours très résistants et certains présentent un comportement non ohmique, avec dissymétries marquées, suivant le sens de la tension, cette dissymétrie changeant parfois de sens quand on passe du cas d'obscurité au cas d'éclairement. On peut justifier ces effets par l'existence de barrières placées à diverses profondeurs et de sens différents, mais il n'est pas exclu non plus que, sur des spécimens complexes de ce genre, pouvant présenter des niveaux d'énergie où sont localisés des pièges pour les porteurs d'un signe, un effet rectifiant ne se produise entre plages inégalement éclairées, comme il avait été observé sur CdS. Cependant un spécimen, éclairé sur la moitié de sa surface seulement, n'a présenté aucune dissymétrie marquée [1].

Pour avoir une idée sur le mode de recombinaison des porteurs libérés optiquement, on a examiné la courbe de déclin de la photoconductivité [2], excitée par une lampe flash au krypton, dont la puissance lumineuse décroît exponentiellement avec une constante de temps de 15 μ-sec environ. La courbe de déclin, d'allure exponentielle, dénote une recombinaison de type monomoléculaire, avec une durée de vie de 25 à 70 μ-sec, mais qui peut être supérieure à la vraie durée, par suite de pièges. Le même procédé a été utilisé aussi pour le Bore et $B^{12}Al$ en cristaux, mais ceux-ci trop peu sensibles, manifestent aussi éventuellement des effets thermiques ; mais les longues constantes de temps observées (plusieurs millisecondes) suggèrent, notamment dans le Bore HACKSPILL, où la photo-conductivité est importante et limitée au visible et au proche infra-rouge, un effet de piégeage important des photo-porteurs.

En négligeant la recombinaison en surface, on trouve pour expression de la photo-conductance.

$$\sigma = 2\,\mu' e \,.\, \eta\, \mathcal{L}\, \tau \,.\, \frac{L}{H}$$

(μ' mobilité moyenne arithmétique des 2 porteurs ; τ, durée de vie ; e, charge de l'électron ; η, rendement quantique ; $\mathcal{L}$, éclairement en photons absorbés (cm^2-sec), L et H, largeur et hauteur du spécimen).

Dans le cas du borure de WÖHLER, $\sigma \sim 3 \,.\, 10^{-8}$ mhos pour :

$$\mathcal{L} \sim 10^{15} \text{ à } 10^{16} \text{ et } \tau \sim 50 \,.\, 10^{-6},\ \frac{L}{H} \sim 1.$$



$B^{12}Al$ PHILIPS. Cristaux màclés (réflection). Grossissement : 70.

En admettant $\eta = 1$ (lumière bleue), on trouve :

$$\mu' \sim 1 \text{ cm}^2 \text{ v-sec.}$$

valeur très faible explicable par la complexité de structure (deflection des porteurs par défauts de réseau) et l'importance de la deflection par les phonons (les atomes constituants étant de faible masse).

3. $B^{12}Al$.

L'étude sur $B^{12}Al$ a porté principalement sur un composé en poudre offert par la Société Philips, et refondu sous vide. Plus maniable que les fines paillettes cristallines $B^{12}Al$ dont la photo-conductivité avait déjà été étudiée, il est apparu être beaucoup moins pur et, notamment, peu photo-sensible. La courbe spectrale de photo-conductivité suit à peu près la répartition d'énergie de la source (arc à charbon) avec décroissance peu marquée vers l'infra-rouge et pas de seuil jusqu'à 1,3 μ, limite de l'appareil optique utilisé. Ce comportement rappelle celui du Bore fondu impur, qui ne présente pas de seuil dans l'infra-rouge proche et où la photo-conductivité a lieu en grande partie par impuretés. Comme dans ce bore, la photo-conductivité dans $B^{12}Al$ ici étudié, de faible sensibilité, est en partie attribuable aux impuretés. Pour $B^{12}Al$ pur, on trouve un seuil vers 0,75 μ. Pour préciser la position énergétique des impuretés, on a étudié la résistance à diverses températures ; sur le diagramme $\log R \,/\!\!/\, \frac{1}{T}$, les courbes se réduisent, comme dans d'autres corps (B notamment) à des lignes brisées avec coudes assez nets. On trouve ainsi des énergies d'activation d'impuretés de 0,12 0,16 0,22 0,30 0,40 0,52 et 0, 9 à 1,1 ev environ, la valeur la plus élevée se rapprochant de l'énergie intrinsèque du bore libre ; il a cependant été impossible de retrouver l'énergie intrinsèque, beaucoup plus élevée (1,7 ev. environ), trouvée sur $B^{12}Al$ en cristaux. Ceci peut être attribué au taux élevé d'impuretés, mais suggère aussi un rapprochement étroit avec B libre.

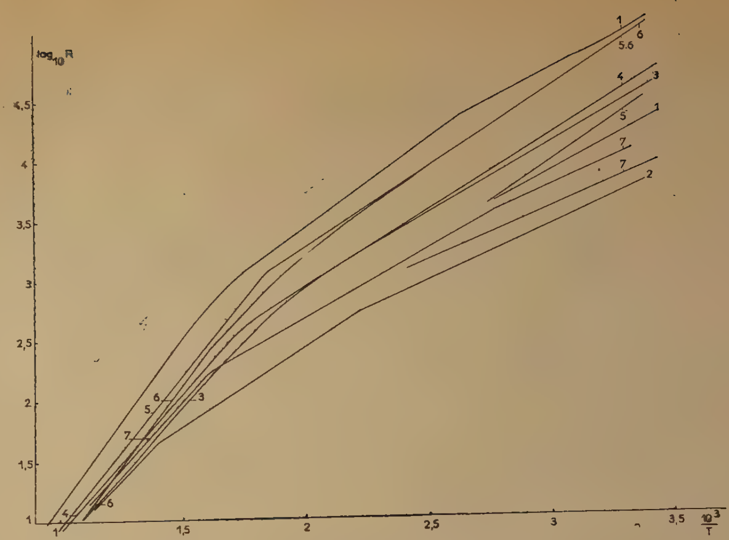
Comme dans le cas du Bore, le type se détermine le plus facilement par le sens de l'effet thermo-électrique, et on trouve que $B^{12}Al$ fondu, est toujours de type *p* ; les impuretés acceptrices sont vraisemblablement, en grande partie, des défauts de structure, jouant un rôle accepteur, comme dans le cas de Se et Te et de B libre. Des travaux récents sur le P noir aux U. S. A. ont montré qu'il était aussi du type *p* (3).

Une mesure du pourvoir réflecteur absolu dans le visible (côté rouge) sur des faces taillées et polies de spécimens de $B^{12}Al$, a donné la valeur de 0,25 environ, inférieure à celle du Bore, et qui, dans le cas où la formule de Fresnel s'applique, correspond à un indice de réfraction $n = 3$ et une constante diélectrique $K = 9$. La valeur mesurée est une limite inférieure, en raison d'imperfections de la surface.

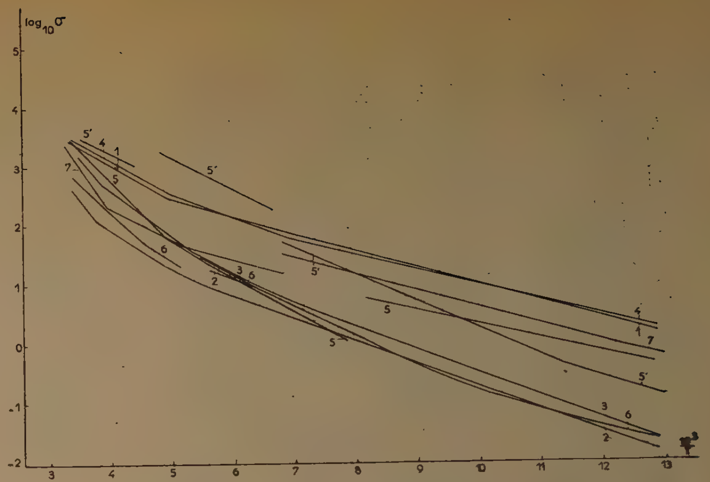
La recherche de la structure cristalline de $B^{12}Al$ fondu a été effectuée par diffraction de rayons X suivant la méthode de Debye-Scherrer, les échantillons ne présentant pas de monocristaux isolables. Le produit en poudre Philips renferme, mélangé au borure, du corindon, qui n'apparaît plus sur les spectres d'échantillons fondus et semble dissous dans le réseau ou détruit par fusion. Le spectre du borure, avant ou après fusion, présente un grand nombre de raies, généralement floues. On peut accorder les résultats avec les raies recalculées à partir d'une maille quadratique : $a = 17{,}6$ Å et $c = 10{,}12$ Å $\left(\frac{c}{a} \# \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$, qui coïncide avec la maille trouvée par Hoard sur B libre-mono-cristallin. Malgré l'insuffisance des renseignements donnés par la seule méthode Debye, dans le cas de structure complexe, la raie correspondant à la distance réticulaire de 5,06 Å est très intense et suggère que dans $B^{12}Al$, comme dans B libre, cette distance représente celle des centres de 2 groupes B^{12} icosaédriques, contigus (4) (9).

Pour le borocarbure de Al de Wöhler, Naray Szabo a indiqué, en 1936, une maille quadratique avec les mêmes paramètres : $a = 17{,}6$ Å $c = 10{,}18$ Å, que précédemment (5). Il semble donc y avoir une parenté très étroite entre les 3 cristaux : B, $B^{12}Al$, Borocarbure. Mais on ne peut affirmer si le $B^{12}Al$ fondu à une maille identique à celle du bore, ou une maille plus grande qui serait multiple de la précédente, et engloberait aussi les mailles proposées dans la littérature pour $B^{12}Al$ en monocristaux, qui semble de structure très complexe (6). Il est possible que $B^{12}Al$ soit polymorphe et puisse présenter, entre autres, une forme identique à celle du bore ; celle-ci serait ainsi une sorte d'alliage d'insertion de Al dans un réseau tridimensionnel, boré constitué probablement par des groupes B^{12}.

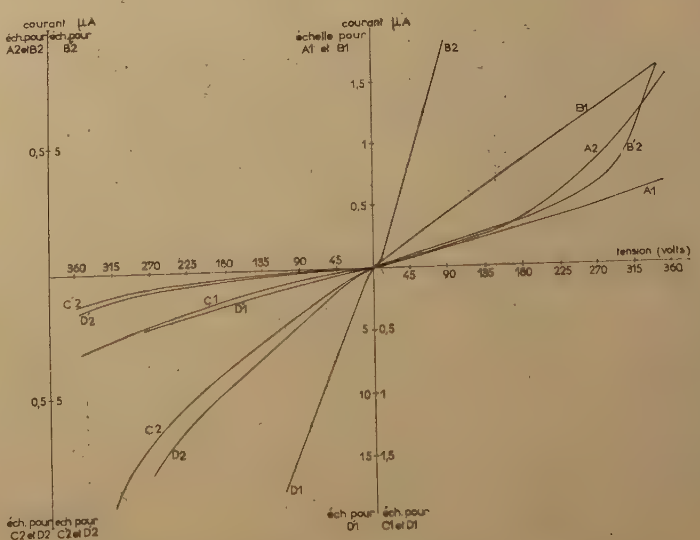
On a trouvé récemment, dans le système B-C, que C est soluble dans le réseau du bore, jusqu'à 4 % atomiques et que la structure B^4C, bien connue, peut se trouver pour des proportions de carbone de 4 à 28 % atomiques (10). Un fait analogue a lieu peut-être dans $B^{12}Al$, une forme ayant la structure du bore libre, sans exclure la possibilité d'autres formes correspondant à la même composition. On doit s'attendre alors à une transition continue, suivant la teneur en Aluminium, entre la première de ces formes et le bore libre.



B¹²Al fondu. Résistance à hautes températures.



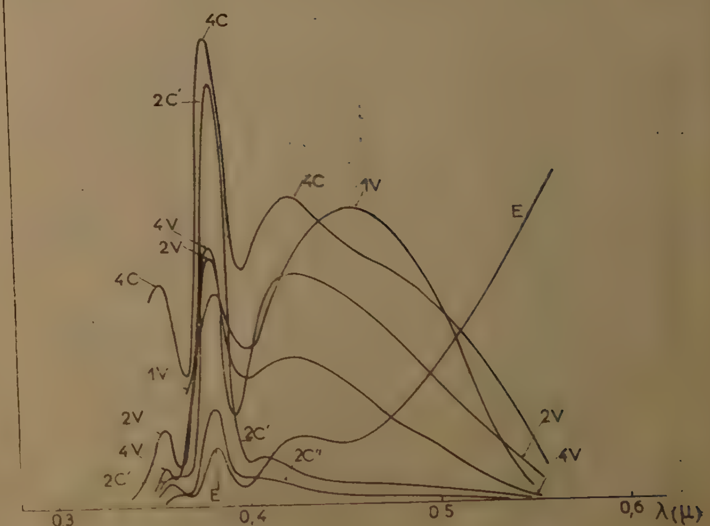
B¹²Al fondu. Conductance, basses températures.



Caractéristiques courant-tension pour deux spécimens de borure de Wöhler :

A1 A2 C1 C2 C′2 : Obscurité.

B1 B2 B′2 D1 D2 D′1 D′2 : Eclairage par lampe (fil W



Effets photoélectriques sur borure de Wöhler :

V. Photo-voltaïcité.

C. Photo-conductivité.

(C′, C″ : comparaison, pour un spécimen, suivant le sens de la tension.)

E. Etalonnage de la source (Arc).

Tous les spécimens de $B^{12}Al$ ayant le caractère non métallique, la liaison B-Al ne comporte pas d'électrons libres ; il y aurait lieu d'étudier si un transfert d'électrons se produit entre les atomes Al et le squelette boré, comme on a proposé dans le cas des borures d'éléments de transition (qui sont de caractère métallique) (8). Une liaison de ce genre, avec transfert d'électrons de Ca au squelette silicié, justifie les propriétés semi-conductrices de Si^2Ca, sur lequel des effets redresseurs ont été obtenus à l'E. N. S., et sa grande clivabilité suivant le plan basal, les atomes Si ne formant que des feuillets séparés par des plans d'atomes Ca. Dans $B^{12}Al$ au contraire, le squelette boré semble tridimensionnel, ce qui explique la grande dureté et la cassure conchoïdale. Seule, une étude complète du motif cristallin et de la forme des nuages électroniques permettra de préciser dans quelle mesure et quel sens il y a transfert d'électrons entre Al et B. Le sens le plus probable est Al → B.

Dans l'observation au microscope à réflexion, les faces polies de $B^{12}Al$ fondu ont fait apparaître des cristaux aplatis, maclés, pléochroïques, par réflexion, en lumière polarisée. Des macles d'interpénétration ont été trouvées sur B libre germiné, et le même effet a peut-être lieu ici (4).

On peut s'attendre, à obtenir des composés semi-conducteurs analogues à $B^{12}Al$, entre B et les métaux du groupe de Al, présentant 3 électrons de valence, notamment Ga. Cependant, un essai de synthèse 12 B + Ga à 1200° C n'a pas dénoté de combinaison.

L'analyse chimique de la poudre du borure, mêlé d'alumine, a indiqué : $B \gtrsim 73$ % $Al \sim 19{,}5$ % (au total), $\frac{B}{Al} \sim 4, 5$ dans le borure (seul attaqué dans une combustion en atmosphère de brome).

Ceci conduit à environ 5 % O^2 ; 11 % Al^2O^3, et une composition $B^{12}Al$ pour le borure.

Dans le produit refondu, d'où Al^2O^3 semble disparu, il y a vraisemblablement dissolution de Al en surplus et d'oxygène dans le borure.

Je tiens à remercier M. le Professeur Rocard, Directeur du Laboratoire de l'Ecole Normale, ainsi que M. M. Trombe et Foex, qui ont fondu dans leur Laboratoire le $B^{12}Al$ en poudre, et M. le Professeur Wyart. Je remercie aussi vivement, le Dr Verwey et N. V. Gloeienlampenfabrieken Philips, Eindhoven (Pays-Bas), qui m'ont aimablement fourni le borure $B^{12}Al$ en poudre, et M. Prouvost, du Muséum. J'adresse aussi tous mes remerciements à M. Huré, du C. E. A.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Wlerick. — *Comptes Rendus*, juin 1951, **232**, 2199.
(2) Tolstoi, Feofilov. — *Izvestia Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1952, **16**, 59., *Ser. Fiz*
(3) Keyes. — *Sixth Annual Report to O. N. R. on High Pressure Research*, juillet-1952 juillet 1953.
(4) Laugenbayer, Hurd, Newkick et Hoard. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2.
(5) Naray Szabo. — *Z. Kristallogr.*, 1936, **A, 94**.
(6) Hall et Weil. — *Z. Kristallogr.*, 1939, **A, 101**, p. 435.
(7) Clark, Hoard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65, 2**, p. 2115.
(8) Kiessling. — *J. of the Electrochem. Soc.*, 1951, **98**.
(9) Hoard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1892, 1951, **73**.
(10) Hoard et Geller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1892 ; Allen. — *Ibid.*, 1953, **75**, 3582.

ACTION DES RAYONS X SUR DES SOLUTIONS DILUÉES D'URANINE S

par F. PATTI

(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris)

Manuscrit reçu le 10-10-54

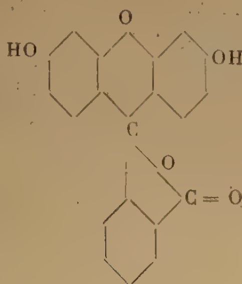
SOMMAIRE

En irradiant des solutions d'uranine S, on observe : 1. en présence d'oxygène, destruction du colorant et de la fluorescence ; 2. en absence d'oxygène, destruction de la fluorescence. Pour expliquer ces deux réactions, on admet, d'une part, la destruction du groupement chromofore par le radical HO_2 radio-formé et, d'autre part, la fixation sur la molécule d'uranine de radicaux H ou OH, inhibant la fluorescence.

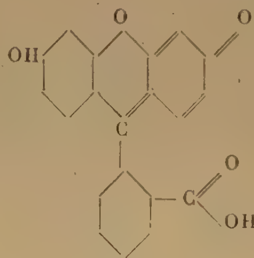
La fluorescéine est un dérivé du trioxyphénylméthane ; sa formule est encore discutée et une récente publication de Davies et Lumbley (1) démontre que les formules généralement adoptées ne semblent pas correspondre à la représentation exacte de cette molécule. Voici les trois formules actuellement admises.

Aux faibles concentrations, les solutions d'uranine sont jaunes avec une intense fluorescence verte. Nous avons utilisé des solutions contenant de 5 à 25 mg/litre de colorant. Les solutions sont stables plusieurs jours ; en 30 jours, l'intensité de la couleur d'une solution à 15 γ/cm^3 en solution sodique N 250 à pH 11,5, laissée constamment à la lumière du laboratoire, a baissé de 15 %. Une solution mère pourra être conservée à l'obscurité, dans un milieu privé d'oxygène, pour éviter l'action photochimique de la lumière.

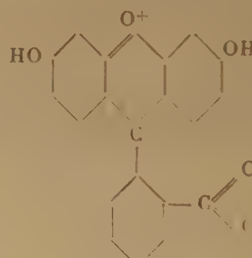
Les mesures ont été effectuées à l'aide du photocolorimètre à écran Bonet-Maury, en lumière bleue, écran Wratten n° 47. Tout d'abord, nous avons tracé une courbe étalon qui nous a permis de déterminer, par différence, les quantités de substances transformées par le rayonnement.



(1)



(2)



(3)

La forme acide étant insoluble dans l'eau, nous avons employé son sel de sodium, soluble, ou uranine S.

Les colorants de ce groupe existent sous deux formes ; l'une colorée et l'autre, incolore, obtenue par réduction. Celle-ci peut régénérer le colorant primitif par oxydation, lentement sous l'action de l'oxygène de l'air, rapidement sous l'action d'oxydants.

Lefort (2) a étudié l'oxydation du leucodérivé de la fluorescéine par l'action des rayonnements ionisants.

I. En présence d'air.

Les solutions étaient irradiées dans une petite cuve de quartz de 3 cm^3 de diamètre, sous une épaisseur de 4,3 mm correspondant à un volume de 3 cm^3. Dans ces conditions, le rayonnement de l'anode de Mo se comporte comme ayant une longueur d'onde efficace de 0.95 Å. Le tube utilisé était un tube Holweck démontable qui fonctionnait sous 36 KV, 20 Ma, filtre 5/00 mm d'Al, distance du foyer : 10 cm, débit : 7.000 r/minute.

a) *Influence de la concentration.* Nous avons travaillé sur le milieu sodique à pH 11,5, la reproduc-

tibilité étant très bonne. Voici les courbes obtenues avec des solutions de concentrations différentes (fig. 1).

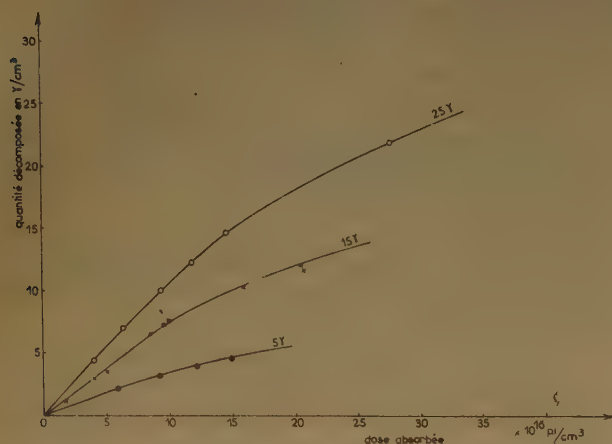


Fig. 1. — Destruction de l'uranine S en présence d'oxygène

Si on calcule le rendement à l'origine pour 100 ev (Gi) pour chaque concentration, on obtient les valeurs :

Concentration en 10^{16} mol./cm³	Gi
4,25 10^{16}	0.66
2,55 10^{16}	0.44
0.85 10^{16}	0.18

Si l'on trace la courbe donnée ci-dessus, on remarque que le rendement initial croît proportionnellement avec la concentration à l'origine, pour des

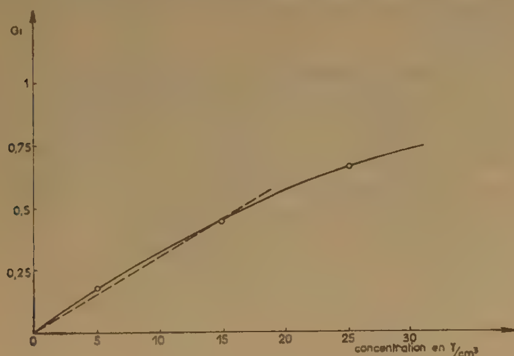


Fig. 2.

concentrations inférieures à 25 γ/cm³ ; après, il semble tendre vers une valeur limite (fig. 2). Ces courbes sont vérifiées par l'équation de Weiss [6] :

$$C = C_0 e^{-kw}$$

Et si l'on trace la courbe $\log \frac{C}{C_0} = k,t$ où C est la concentration de l'uranine restante à l'instant t et Co la concentration initiale, on obtient une droite représentant une loi exponentielle simple (3). Voici les courbes obtenues pour les différentes concentrations (fig. 3).

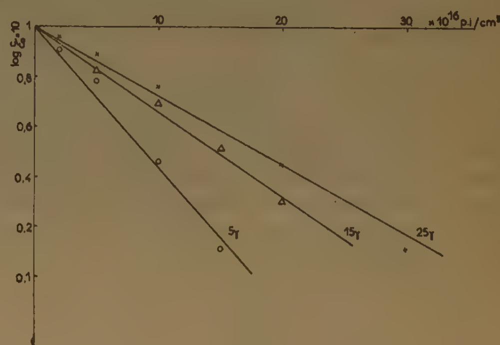


Fig. 3.

b) *Influence de la longueur d'onde.* Sur des solutions d'uranine à pH 11,5, à une concentration de 15 γ/cm³ nous avons comparé deux rayonnements de longueur d'onde différente. Celui de l'anode de Mo = 0.95 Å, et celui de l'anode de tungsten = 1,5 Å ; celui-ci étant complètement absorbé dans la solution irradiée. Nous avons obtenu les courbes suivantes (fig. 4).

Nous constatons que le rendement augmente quand l'énergie du rayonnement diminue. Le Gi est environ deux fois plus élevé avec les rayons X du tungsten ; nous avons également comparé un tube américain à gros débit, le Matchless à anticathode de tungsten

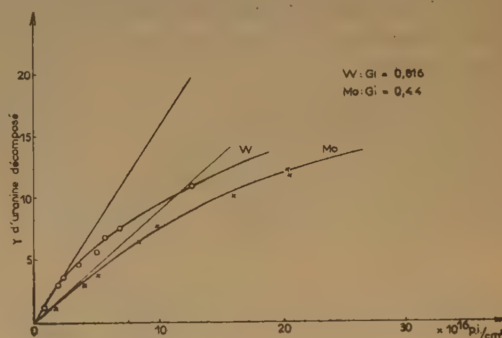


Fig. 4.

filtré par 1 mm de bérylium. La courbe est sensiblement la même que celle obtenue avec le rayonnement tungsten du tube Holweck.

Débit utilisé :

Holweck .... { Mo : 7.000 r/minute.
Tungsten : 10.800 r/minute (pour le tungsten 1 r correspond à 0,314.10¹² p.i./cm³).

Matchless .... 20.000 r/minute.

c) *Influence du pH.* Dans l'eau chimiquement pure (pH 6,5), la reproductibilité des résultats est très mauvaise. Le milieu tampon phosphate N/15 à pH 7 n'a pas amélioré les résultats, la reproductibilité devient acceptable dès qu'on s'éloigne de la neutralité. Le rendement de la réaction paraît être un peu supérieur en milieu acide.

II. En absence d'oxygène.

Nous avons irradié également à pH 11,5 des solutions d'uranine dégazées, la teneur résiduelle en oxygène étant inférieure à 1/10 de mg/litre. Le dégazage s'effectuait dans l'appareil décrit dans la figure 5 ; une bonne agitation est nécessaire pour l'extraction des gaz.

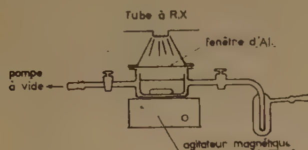


Fig. 5.

Dans ces conditions, il n'y a plus destruction du colorant, car la densité optique reste absolument constante, mais la fluorescence diminue. Celle-ci a été mesurée à l'aide d'un fluorimètre à grande sensibilité, construit au laboratoire.

Si l'on trace la courbe logarithmique :

$$\frac{f}{fo} = kt$$

où f est le flux de fluorescence à l'instant t, fo le flux de fluorescence initial, on obtient la courbe suivante (fig. 6).

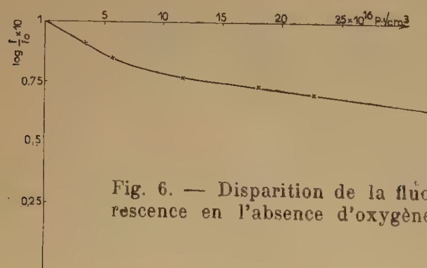


Fig. 6. — Disparition de la fluorescence en l'absence d'oxygène.

Cette courbe représente deux réactions et l'équation générale devient :

$$C_{-}^{r} = Co\ (e^{-k} + e^{-k'})\ \text{ou}\ k = aw + b\ \text{et}\ k' = a'w + b'$$

Il ressort de ces résultats :

1. En présence d'oxygène, il y a destruction du colorant et de la fluorescence. A la disparition totale du colorant correspond la disparition totale de la fluorescence. Dans ce cas, il est probable qu'il y ait destruction du groupement chromophore aboutissant soit à une dégradation moléculaire, soit à une ouverture du cycle à la double liaison :

$C = C_6H_4$ (en admettant la formule n° 2 donnée précédemment)

H_2O_2 et HO_2 radioformés peuvent être responsables de cette réaction, étant donné qu'en absence d'oxygène, le colorant ne réagit pas, ce qui exclut l'action des radicaux H et OH.

Nous avons vérifié que H_2O_2 ne réagissait pas même à des concentrations nettement supérieures à celles formées par le rayonnement. Le radical responsable semble être HO_2.

Nous avons recherché, dans le but de mettre en évidence les produits de dégradation, la présence de phénols dans les solutions irradiées; le résultat a été négatif.

2. En absence d'oxygène : destruction de la fluorescence seule. Ce phénomène oblige à considérer deux mécanismes différents pour expliquer l'action du rayonnement avec ou sans oxygène. Très probablement, dans ce cas, la disparition de la fluorescence est liée à une transformation chimique de la molécule d'uranine. Etant donné la vie très courte des radicaux radioformés (H et OH) et la stabilité du flux de fluorescence après l'irradiation, on ne peut admettre, comme dans le cas de l'action de substances chimiques (les antioxygènes) (4), une désactivation par choc de deuxième espèce (5).

Une solution à 2 % d'acide ascorbique inhibe complètement la fluorescence d'une solution d'uranine à 15 γ/cm^3. Cet effet protecteur empêche d'étudier le comportement radiochimique du colorant non fluorescent.

En solution alcoolique (alcool éthylique) et pour une dose de 150.000 rœntgens, nous n'avons obtenu aucune modification des solutions d'uranine irradiées.

Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'action directe du rayonnement sur l'uranine en poudre.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude sur d'autres matières colorantes.

Je remercie M. Bonet-Maury des conseils qu'il m'a donnés au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Davies et R. Lumbley-Jones. — *Journal de Physique et Radium*, tome 15, p. 305, 1953.
(2) M. Lefort. — *Journal de Chimie-Physique*, tome 47, 1950.
(3) Marilny Grace Alder et Henry Eyring. — *Nucleonics*, avril 1952, p. 54.
(4) Butaric et C. Moreaux. — *C. R. Soc. Biol.*, 1949, 142, 716, 18.
(5) Francis Perrin. — *C. R. Acad. Sc.*, 1927, 184, 1121.
(6) Weiss J. — *Trans. Far. Soc.*, **37**, 463, 1941.

DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION PAR LA MÉTHODE DES ÉCHANGES ISOTOPIQUES HÉTÉROGÈNES

Deuxième Partie :

CAS D'UNE RÉSISTANCE AU TRANSFERT DE LA MATIÈRE SUR LA SURFACE DE SÉPARATION DES PHASES

par Gaston BERTHIER
Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve)

Manuscrit reçu le 12-10-54

SOMMAIRE

Les équations de diffusion relatives aux expériences d'échanges isotopiques hétérogènes, ont été résolues dans l'hypothèse d'une résistance offerte au transfert de la matière par la surface de séparation des phases en présence. Les solutions obtenues constituent une généralisation des équations antérieurement utilisées et fournissent une représentation plus complète des résultats expérimentaux. Le cas où la résistance au transfert de la matière est le phénomène qui détermine de façon prépondérante la cinétique de la réaction, est examiné en détail. Applications.

On sait que les expériences d'échanges isotopiques hétérogènes peuvent être utilisées, dans certains cas, pour la détermination des coefficients d'autodiffusion ( ) : la méthode consiste essentiellement en une comparaison de la cinétique d'une expérience d'échange mettant en jeu une quantité connue de matière, qui diffuse entre une phase solide ou liquide de forme déterminée et un fluide de concentration uniforme en tous points, avec les prévisions théoriques déduites des lois de Fick. Pour obtenir le coefficient d'autodiffusion cherché à partir des résultats expérimentaux, on doit donc résoudre un problème de diffusion, dans lequel une quantité finie de matière passe d'un milieu à un autre.

Quand la diffusion de la matière s'effectue à l'intérieur d'un même milieu, les lois de Fick n'introduisent dans la description des phénomènes qu'un seul paramètre (d'ailleurs non nécessairement constant ou isotrope), le coefficient de diffusion D. Il n'en est pas de même dans un phénomène de diffusion entre plusieurs phases, car indépendamment des coefficients de diffusion relatifs à chacune d'elles, le transfert de la matière d'une phase dans l'autre est décrit par une relation supplémentaire, qui indique comment la concentration de la substance diffusante varie pendant la traversée de l'interface séparant les deux phases. A vrai dire, dans les expériences d'échanges isotopiques hétérogènes, l'existence d'une phase fluide où les variations de concentration sont les mêmes en tous points, permet d'éliminer des calculs le coefficient D relatif à celle-ci. Le problème de diffusion à résoudre contient donc seulement le coefficient d'autodiffusion de l'indicateur isotopique dans la phase de concentration variable en contact avec le fluide, mais l'équation que doivent vérifier les concentrations de part et d'autre de la surface de séparation au voisinage immédiat de celle-ci, impose une relation entre la valeur de la concentration dans le fluide et celle qu'elle prend à l'interface dans l'autre phase. Comme le plus souvent on ne connaît pas cette relation *a priori*, on suppose simplement dans les problèmes de ce genre que les concentrations de la substance diffusante sont égales de part et d'autre de la surface de séparation (ou plus généralement différent d'un facteur constant égal au rapport des concentrations dans les deux phases à l'équilibre) ; autrement dit, on suppose que l'interface offre une résistance négligeable au transfert de la matière.

Un grand nombre de travaux ont été consacrés à la résolution du problème de diffusion ainsi défini : March et Weaver (2) ont étudié le cas de la diffusion dans un gel, Wagner puis Zimens (3) le cas des expériences d'échanges isotopiques hétérogènes, Wilson (4) et Crank (5) celui de la diffusion d'un colorant dans les fibres textiles ; plus récemment, Carman et Haul (6) ont considéré le même problème dans le cas de la diffusion des gaz, et Pitts (7) dans une étude sur l'échange des ions radioactifs. Dans le premier article de cette série (8), nous avons réexaminé les conditions d'application de la méthode des échanges isotopiques hétérogènes préconisée par

Wagner et Zimens pour la mesure des coefficients d'autodiffusion et utilisée effectivement par Haïssinsky et coll. [9], et nous avons donné des tables numériques qui permettent de calculer commodément le coefficient d'autodiffusion à partir des résultats expérimentaux.

Il s'est avéré ultérieurement que les coefficients d'autodiffusion ainsi déterminés sont parfois très inférieurs à ceux qu'on obtient par des méthodes de diffusion directe ; ainsi, dans des expériences d'échanges entre les ions Hg_2^{++} et Hg métallique, Haïssinsky et Cottin [10] trouvent des valeurs trois cents fois plus petites que celles mesurées ensuite par Hoffman [11] dans des expériences de diffusion à l'intérieur d'un tube capillaire.

On peut chercher à expliquer cette discordance, en admettant que dans les échanges isotopiques hétérogènes, l'interface offre une résistance non négligeable au transfert de la matière d'une phase dans l'autre, contrairement aux hypothèses utilisées pour le développement des calculs théoriques. L'existence d'un tel effet avait déjà été soupçonnée qualitativement avant les expériences d'Hoffman, d'après l'allure même des courbes de diffusion du mercure par rapport aux prévisions théoriques [8] ; mais comme l'écart entre les valeurs du coefficient d'autodiffusion du mercure obtenues par les deux méthodes est beaucoup plus grand qu'il n'avait été tout d'abord pensé, il nous a semblé nécessaire de vérifier la validité de cette explication en étudiant, de façon plus complète, le problème de diffusion théorique auquel elle correspond.

Les équations de diffusion dans le cas d'une résistance interfaciale.

Considérons un système composé de deux phases, entre lesquelles s'effectue un phénomène de diffusion caractérisé par les coefficients constants D_1 et D_2. La concentration en chaque point des deux milieux est déterminée par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \Delta c_1 \qquad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \Delta c_2 \tag{1}$$

et par la relation de continuité sur la portion de surface commune aux deux phases Ω :

$$j_\Omega = - D_1 \text{ grad } c_1 = - D_2 \text{ grad } c_2 \tag{2}$$

où j_Ω est le flux de matière qui traverse l'interface Ω. Aux équations (1) et (2) s'ajoutent les conditions aux limites particulières au problème considéré : parois extérieurement isolées, symétries, etc... Ces équations laissent complètement indéterminée la différence $(c_1 - c_2)_\Omega$ des concentrations sur l'interface Ω. On pose habituellement :

$$(c_1 - c_2)_\Omega = 0, \tag{3}$$

ou si le coefficient de partage g de la substance diffusante dans les deux milieux à l'équilibre n'est pas égal à l'unité :

$$(c_1 - g\, c_2)_\Omega = 0 ; \tag{4}$$

les deux phases sont donc supposées en équilibre à travers un interface n'offrant aucune résistance au transfert de la matière. Or les relations (3) et (4) peuvent être considérées comme le cas limite d'une relation plus générale :

$$j_\Omega = h\, (c_1 - g\, c_2)_\Omega \tag{5}$$

exprimant que le flux de matière j_Ω est proportionnel à la différence de concentration $(c_1 - g\, c_2)$ au voisinage de l'interface, par l'intermédiaire d'un coefficient de transfert h, d'autant plus grand que la résistance interfaciale est faible [12]. Il est évident que l'équation (5) se confond à la limite avec les relations (3) et (4), car pour que le flux j_Ω reste fini quand h devient infini, c'est-à-dire quand la résistance interfaciale devient négligeable, il faut que la différence $(c_1 - g\, c_2)_\Omega$ s'annule.

Dans cette théorie, la résistance de l'interface au transfert de la matière est représentée par un simple paramètre h, ayant les dimensions d'une vitesse. Pour obtenir les lois cinétiques auxquelles obéit un phénomène de diffusion caractérisé par une valeur finie de h, on a donc à résoudre les équations de Fick avec la condition auxiliaire :

$$- D_1 \text{ grad } c_1 = - D_2 \text{ grad } c_2 = h\, (c_1 - g\, c_2) \tag{6}$$

qui réunit en une seule les équations (2) et (5) relatives à Ω. La condition (6) a déjà été mise à profit dans certains problèmes qui s'apparentent beaucoup aux échanges isotopiques hétérogènes, notamment par Jaeger [13] et Scott, Tung et Drickhamer [14] ; mais comme les résultats de ces auteurs ne s'adaptent pas immédiatement aux conditions des expériences d'échanges et ne couvrent pas l'ensemble des cas possibles, il nous a paru préférable d'effectuer le calcul de façon indépendante.

Comme il a été indiqué dans le premier article, les équations de diffusion s'écrivent dans le cas des échanges isotopiques hétérogènes :

$$\frac{\partial \beta_S}{\partial t} = D_S\, \Delta \beta_S \tag{7}$$

où β_S est l'activité spécifique de la phase solide ou liquide S où s'effectue un phénomène de diffusion caractérisé par le coefficient D_S, et :

$$\frac{C\, D_S}{V_S} \iint_\Omega \text{grad } \beta_S \, d\Omega + \frac{\partial \beta_L}{\partial t} = 0, \tag{8}$$

où β_L est l'activité spécifique du fluide L en contact avec S. La dernière équation remplace pour un milieu de concentration uniforme en tous points

(liquide bien agité ou gaz) la seconde loi de FICK ; C est le rapport des quantités totales de particules échangeantes dans les deux phases, c'est-à-dire avec les notations du premier article :

$$C = \frac{n_S \, V_S}{n_L \, V_L} \qquad (9)$$

Quant à la condition (6), elle se réduit à :

$$D_S \text{ grad } \beta_S = - h \, (\beta_S - \beta_L) \qquad (10)$$

sur Ω, car l'activité spécifique est également répartie entre les deux phases à l'équilibre (au moins en l'absence d'effet isotopique).

L'intégration du système précédent a été effectuée pour une phase S en forme de lame plane ou de cylindre, dont la longueur est grande par rapport à l'épaisseur, et en forme de sphère. Si l'on pose pour éviter les indices :

$$\beta_S = v \, (x, t) \qquad \beta_L = u \, (t) \qquad (11)$$

et si l'on introduit les variables réduites :

$$\frac{x}{\varepsilon} = \xi \quad \text{(lame plane d'épaisseur } \varepsilon) \qquad (12)$$

$$\frac{r}{\varepsilon} = \xi \quad \text{(cylindre ou sphère de rayon } \varepsilon) \qquad (13)$$

$$\frac{Dt}{\varepsilon^2} = \tau. \qquad (14)$$

on doit résoudre l'équation :

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} \quad \text{(lame plane)} \qquad (15)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial v}{\partial \xi} \quad \text{(cylindre)} \qquad (16)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial v}{\partial \xi} \quad \text{(sphère)} \qquad (17)$$

avec les conditions aux limites :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{\xi = 0} = 0 \qquad (18)$$

$$\gamma \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{\xi = 1} + \frac{du}{d\tau} = 0 \qquad (19)$$

$$\varphi \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{\xi = 1} + [v \, (1, \tau) - u \, (\tau)] = 0 \qquad (20)$$

où :

$$\gamma = C, \; 2 \, C, \; 3 \, C \qquad (21)$$

selon qu'il s'agit d'une lame, d'un cylindre ou d'une sphère, et :

$$\varphi = \frac{D}{\varepsilon h} \qquad (22)$$

φ est un nombre sans dimensions, qui fixe en quelque sorte l'importance relative des phénomènes de diffusion dans la phase S et de transfert à travers l'interface Ω. Quand la résistance interfaciale est négligeable, φ est nul : on retrouve les équations habituelles.

Si l'on prend comme unité l'activité totale des deux phases, les solutions cherchées doivent vérifier au temps $\tau = 0$ les conditions suivantes :

$$u \, (o) = F \qquad v \, (\xi, o) = 1 - F \qquad (23)$$

Pour une expérience dans laquelle une des phases seulement, L ou S, est marquée par l'indicateur isotopique, F est égal à 1 dans le cas de L et à 0 dans le cas de S. Après un certain nombre de transformations (voir appendice), on trouve :

1. pour la lame plane :

$$v(\xi, \tau) = (2 \, F - 1) \left[\frac{1}{1 + \gamma} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \, (\gamma - \alpha_i^2 \varphi)}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + 1) \, (\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2 \varphi + 1)} \, \frac{\cos \alpha_i \, \xi}{\cos \alpha_i} \, e^{-\alpha_i^2 \tau} \right] + (1 - F) \qquad (24)$$

$$u(\tau) = (2 \, F - 1) \left[\frac{1}{1 + \gamma} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \, \gamma}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + 1) \, (\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2 \varphi + 1)} \, e^{-\alpha_i^2 \tau} \right] + (1 - F) \qquad (25)$$

où les α_i sont les racines de l'équation :

$$\alpha \cot g \, \alpha + (\gamma - \alpha^2 \varphi) = 0 \quad (\alpha \neq 0) \qquad (26)$$

2. pour le cylindre :

$$v(\xi, \tau) = (2 \, F - 1) \left[\frac{1}{1 + \gamma/2} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \, (\gamma - \alpha_i^2 \varphi)}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + 2) \, (\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2 \varphi + 1)} \, \frac{J_0(\alpha_i \, \xi)}{J_0(\alpha_i)} \, e^{-\alpha_i^2 \tau} \right] + (1 - F) \qquad (27)$$

$$u \, (\tau) = (2 \, F - 1) \left[\frac{1}{1 + \gamma/2} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \, \gamma}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + 2) \, (\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2 \varphi + 1)} \, e^{-\alpha_i^2 \tau} \right] + (1 - F) \qquad (28)$$

où les α_i sont les racines de l'équation :

$$\alpha \, J_0(\alpha) + (\gamma - \alpha^2 \varphi) \, J_1(\alpha) = 0 \quad (\alpha \neq 0) \qquad (29)$$

3. pour la sphère :

$$v(\xi, \tau) = (2\,F - 1) \left[\frac{1}{1 + \gamma/3} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\,(\gamma - \alpha_i^2 \varphi)}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + 3)\,(\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2\,\varphi + 1)} \frac{\sin \alpha_i\, \xi}{\xi \sin \alpha_i} e^{-\alpha_i^2 \tau} \right] + (1 - F) \quad (30)$$

$$u(\tau) = (2\,F - 1) \left[\frac{1}{1 + \gamma/3} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\,\gamma}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + 3)\,(\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2\,\varphi + 1)} e^{-\alpha_i^2 \tau} \right] + (1 - F) \quad (31)$$

où les α_i sont les racines de l'équation :

$$\alpha \operatorname{cotg} \alpha - \left(1 + \frac{\alpha^2}{\gamma - \alpha^2 \varphi}\right) = 0 \quad (\alpha \neq 0) \quad (32)$$

A l'équilibre ($\tau = \infty$), on a dans tous les cas :

$$v_\infty = u_\infty = \frac{C}{1 + C} + F\,\frac{1 - C}{1 + C} \quad (33)$$

Pour comparer les résultats précédents avec les données expérimentales, il est commode de considérer le rapport :

$$\rho = \frac{u - u_\infty}{u_0 - u_\infty} \quad (34)$$

qui exprime l'éloignement relatif du système de sa position d'équilibre. On a ici :

$$\rho = 2\,(\eta + \gamma) \ldots$$

$$\ldots \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_i^2 \tau}}{(\gamma - \alpha_i^2 \varphi + \eta)\,(\gamma - \alpha_i^2 \varphi) + \alpha_i^2 (2\,\varphi + 1)} \quad (35)$$

avec $\eta = 1$, 2 ou 3 selon qu'il s'agit du plan, du cylindre ou de la sphère. Bien que l'expression (35) ne dépende pas de F, elle n'est évidemment pas valable dans le cas F = 0,5, car les deux phases sont alors en équilibre dès l'instant initial.

Les équations (24) à (35) s'appliquent non seulement aux expériences d'échanges isotopiques hétérogènes, mais aussi à tous les phénomènes de diffusion mettant en jeu un dispositif expérimental analogue. Si l'on doit utiliser la condition (6) avec un coefficient g différent de 1, elles s'appliquent encore, à condition d'y remplacer partout γ par $\gamma' = g\,\gamma$ et de multiplier les expressions (24), (27) et (30) par g [15].

Détermination des coefficients de diffusion et de transfert D et h.

Quand on connaît expérimentalement la cinétique d'un phénomène de diffusion, on peut en principe calculer le coefficient de diffusion D et le coefficient de transfert h auxquels il obéit, uniquement à l'aide de l'équation (35). Pour cela, on compare la courbe $\rho = f(t)$ représentant l'évolution du phénomène en fonction du temps vrai, avec la courbe théorique appropriée $\rho = f(\tau)$. Pour chaque valeur expérimentale $\rho_{exp} = f(t_{exp})$, on détermine le temps réduit τ qui lui correspond dans l'équation (35), et on en tire D à l'aide de la formule :

$$D = \frac{\tau \varepsilon^2}{t_{exp}} \quad (36)$$

Si l'équation théorique utilisée traduit correctement le phénomène observé, on doit trouver pour chaque point de la courbe expérimentale $\rho = f(t)$ le même coefficient D. Comme la fonction (35) dépend d'un paramètre inconnu φ, on devra choisir parmi toutes les courbes théoriques possibles celle qui attribue à D la valeur la plus stable pour l'ensemble des mesures disponibles. On détermine de la sorte en même temps le coefficient de diffusion D et la valeur du paramètre φ ; on en déduit le coefficient de transfert h par la formule :

$$h = \frac{D}{\varepsilon \varphi} \quad (37)$$

S'il était impossible de trouver une valeur suffisamment constante pour D, la validité des hypothèses introduites au cours des calculs théoriques devait être réexaminée. Il n'est pas certain en particulier que la résistance de l'interface au transfert de la matière puisse toujours se traduire par une relation aussi simple que (6). Ainsi, selon Auer et Murbach [16], on ne saurait employer la relation (6) pour représenter de façon simplifiée une résistance interfaciale provoquée par la traversée d'un milieu intercalé entre les deux phases principales, parce qu'on ne retrouve pas (6) quand on fait tendre l'épaisseur de la phase intermédiaire vers zéro dans les équations de diffusion du système. Dans les échanges isotopiques, les phénomènes susceptibles de mettre en jeu l'interface sont la diffusion à travers la couche liquide qui reste adhérente au solide, et l'échange proprement dit à la limite de séparation des phases [17]. Le premier cas demanderait donc peut-être une description plus détaillée à l'aide du modèle considéré par ces auteurs. Par contre, l'échange à la limite de séparation des phases est habituellement représentée par une équation cinétique du type (6) utilisé dans ce travail.

L'influence de la résistance interfaciale est particulièrement nette quand on étudie le comportement asymptotique de la fonction ρ. Si τ est suffisamment grand, la fonction (35) se réduit au premier terme :

$$\rho_{\tau \to \infty} = 2\,(\eta + \gamma) \ldots$$

$$\ldots \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau}}{(\gamma - \alpha_1^2 \varphi + \eta)\,(\gamma - \alpha_1^2 \varphi) + \alpha_1^2 (2\,\varphi + 1)} \quad (38)$$

où α_1 est la plus petite racine des équations (26),

(29) et (32) ; par suite, la courbe Log $\rho = f(\tau)$ possède une asymptote rectiligne :

$$\text{Log } \rho_{\tau \to \infty} = -\alpha_1^2 \tau \quad \ldots$$
$$\ldots \quad + \text{Log} \frac{2(\eta + \gamma)}{(\gamma - \alpha_1^2 \varphi + \eta)(\gamma - \alpha_1^2 \varphi) + \alpha_1^2 (2\varphi + 1)} \tag{39}$$

La limite $\rho_l = f(\tau_l)$ à partir de laquelle on peut remplacer la courbe théorique par son asymptote avec une précision donnée, dépend du paramètre φ. On trouve que ρ_l se rapproche de 1 quand φ augmente ; en même temps, la pente α_1 de l'asymptote diminue. La courbe théorique présente donc un aspect d'autant plus rectiligne en coordonnées semi-logarithmiques, que la résistance interfaciale est grande. En revenant à la variable de temps vrai t, on peut écrire :

$$\text{Log } \rho_{t \to \infty} = \lambda t + \mu \tag{40}$$

avec :

$$\lambda = -\frac{\alpha_1^2 D}{\varepsilon^2} \tag{41}$$

Supposons que les données expérimentales permettent de déterminer la pente λ de l'asymptote. On ne peut pas calculer directement le coefficient de diffusion D au moyen de la formule (41), parce que le paramètre φ dont dépend la constante α_1 est fonction de D. Comme α_1 diminue quand φ augmente, si l'on introduit dans (41) la valeur correspondant au cas d'une résistance interfaciale négligeable ($\varphi = 0$), on surestime α_1 et on attribue à D une valeur apparente D_o trop faible. Dès que la résistance de l'interface devient appréciable, l'effet produit ainsi est considérable.

Dans les tableaux ci-dessous sont indiqués, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour un solide de forme sphérique, plongé dans un liquide contenant initialement un grand excès de particules diffusantes ($C \simeq 0$).

Tableau I

φ	0	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1.000
α_1	π	3,1384	3,1104	2,8363	$\pi/2$	0,5423	0,1730	0,0550
D/D_o	1	1,002	1,018	1,227	4	33,6	330	3.300

Le tableau I montre la variation du rapport D/D_o en fonction du paramètre φ. On constate que D/D_o est sensiblement proportionnel à φ à partir de $\varphi = 1$; la résistance de l'interface est donc capable de modifier l'ordre de grandeur du coefficient apparent D_o, dès que la vitesse de transfert h devient inférieure à la « vitesse » de diffusion D/ε.

Tableau II

φ	0	0,01	0,1	0,5	1	1,5	> 1,6
τ_l	0,087	0,089	0,104	0,084	0,040	0,007	0
ρ_l	0,264	0,270	0,335	0,680	0,898	0,986	1
x %	36,8	36,5	33,3	16,0	5,1	0,7	0

Le tableau II contient les valeurs τ_l et ρ_l à partir desquelles on peut employer la formule (38) pour calculer la fonction ρ sans faire d'erreur sur la seconde décimale ($\Delta\rho < 0{,}005$), ainsi que les pourcentages d'échange x % correspondants. Dans le cas présent, quand φ est supérieur à 1,6, la fonction ρ est pratiquement représentée par une simple exponentielle dès le début de la diffusion.

Cas d'une résistance interfaciale très grande.

Quand la résistance interfaciale devient très grande, il est possible de simplifier appréciablement l'expression (38), à laquelle se réduit alors la fonction ρ. La détermination du coefficient de transfert h et du coefficient de diffusion D s'en trouve beaucoup facilitée. Quand φ augmente indéfiniment, la première racine α_1 des équations (26), (29) et (32) tend vers zéro, de telle sorte que le produit $\alpha_1^2 \varphi$ conserve une valeur finie ; on peut montrer que l'on a :

$$\alpha_1^2 \varphi \to \eta + \gamma \tag{42}$$

En reportant ces valeurs dans l'équation (38), on trouve :

$$\rho = \frac{1}{1 + 1/2\varphi} \, e^{-\frac{\eta + \gamma}{\varphi} \tau} \tag{43}$$

ou encore en revenant à la variable de temps vrai t :

$$\rho = \frac{1}{1 + 1/2\varphi} \, e^{-(\eta + \gamma) \frac{h}{\varepsilon} t} \tag{44}$$

En coordonnées semi-logarithmiques, la courbe théorique a donc pour équation :

$$\text{Log } \rho = \lambda t + \mu \tag{45}$$

avec :

$$\lambda = -(\eta + \gamma) \frac{h}{\varepsilon} \tag{46}$$

et :

$$\mu = \text{Log} \frac{1}{1 + 1/2\varphi} = \text{Log} \frac{2D}{2D + \varepsilon h} \tag{47}$$

Il suffit d'évaluer à l'aide des données expérimentales les éléments caractéristiques de la droite (45) pour déterminer le coefficient de transfert h et le coefficient de diffusion D : la pente λ de la droite

fournit h et l'ordonnée à l'origine μ le paramètre φ ; on en déduit D en reportant dans φ la valeur trouvée pour h. Pour calculer φ, on peut remarquer que la relation (47) s'écrit :

$$\mu \simeq -\frac{1}{2\varphi} \tag{48}$$

car φ est très grand, puisque la résistance interfaciale est supposée très grande ; on a donc simplement :

$$D = -\frac{\varepsilon h}{2\mu} \tag{49}$$

avec :

$$h = -\frac{\lambda\varepsilon}{\eta + \Upsilon} \tag{50}$$

Pratiquement, la détermination de h par la formule (50) n'offre pas de difficultés particulières. Par contre, celle de D est plus délicate, du fait que μ est toujours très petit : s'il n'est pas possible de fixer avec suffisamment de précision le point d'intersection de la courbe expérimentale avec l'axe des ordonnées, l'erreur sur D peut être considérable.

Applications.

En résumé, la résistance que l'interface offre au transfert de la matière entre les deux phases, se manifeste de deux façons : elle rectifie notablement le tracé des courbes de diffusion et elle augmente la valeur des coefficients de diffusion D_0, que la théorie indique sans résistance. Ces circonstances permettent de comprendre le comportement apparemment anormal de certaines expériences de diffusion réalisées à l'aide d'indicateurs isotopiques.

Ainsi, dans le cas du mercure déjà mentionné [10], la courbe de diffusion a l'aspect d'une droite dès le début des mesures ; en outre, le coefficient D_0 qu'elle indique est beaucoup trop petit. Quand on calcule le coefficient d'autodiffusion par la formule (41) en supposant la résistance interfaciale nulle ($\varphi = 0$), on trouve, à partir de la pente λ de la courbe expérimentale à 20° : $D_0 = 6{,}9.10^{-8}$ cm²/sec., alors que la méthode directe donne $D = 1{,}72.10^{-5}$. Si l'on admet que l'expérience d'échange s'accompagne d'une résistance interfaciale faussant la détermination du coefficient indiqué, on peut retrouver le résultat de la méthode directe D en prenant comme racine α_1 de l'équation (32) le nombre *ad hoc*. Il suffit de reporter celui-ci dans l'équation (32) pour avoir la valeur du paramètre φ et donc du coefficient de transfert h responsable de la discordance. Le tableau III résume le calcul.

La valeur obtenue pour φ indique une résistance de surface considérable et explique l'aspect rectiligne d'un bout à l'autre de la courbe de diffusion expérimentale. Il doit alors être possible de calculer

TABLEAU III

Sphère de rayon $\varepsilon = 4.10^{-2}$ cm $\quad \Upsilon = 0{,}23$

$$D_0/D = 0{,}00396$$

$$\alpha_1^2 = (\alpha_1^2)_0 \times 0{,}00396 = 0{,}0391$$

$$\varphi = 82{,}6$$

$$h = \frac{D}{\varepsilon\varphi} = 5{,}21.10^{-6} \text{ cm}$$

directement le coefficient de transfert h par la formule (50), sans faire appel aux données de la méthode directe ; on a :

$$\lambda = -4{,}23.10^{-4}, \text{ d'où } h = 5{,}24\ 10^{-6} \text{ cm}$$

en parfait accord avec le résultat précédent. Le calcul direct de D par la formule (49) est plus décevant :

$$\mu = -0{,}092, \text{ d'où } D = 1{,}2.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

En réalité, il ne faut pas attribuer une portée trop grande à cette discordance, car l'évaluation de l'ordonnée à l'origine μ de l'asymptote à la courbe de diffusion théorique à partir des données expérimentales, est difficile : elle dépend de la précision avec laquelle sont faites les mesures au voisinage de l'équilibre.

En somme, on peut dire qu'une expérience d'échange isotopique où se manifeste une forte résistance interfaciale, se comporte à peu de choses près comme si le transfert des particules d'une phase à l'autre était le seul facteur cinétique en cause. Du point de vue théorique, la courbe de diffusion se réduit pratiquement à une équation du premier ordre passant très près de l'origine, puisque μ est très petit. Du point de vue pratique, les seules conclusions qu'on puisse en tirer avec certitude, concernent la vitesse de transfert h. En particulier, les énergies d'activation qu'on calcule à partir des coefficients de diffusion apparents D_0 par des formules du type :

$$D_0 = A\, e^{\frac{U}{RT}}$$

doivent être attribuées entièrement au phénomène mettant en jeu la surface de séparation des phases : comme le coefficient de transfert h se calcule de la même façon que D_0 à partir de la pente λ de la courbe de diffusion (formules 41 et 46), le rapport h/D_0 est indépendant de la température.

Appendice mathématique.

Comme dans le cas limite $\varphi = 0$, le système d'équations de la page 43 peut être résolu par la méthode de la transformation de LAPLACE. On est ramené à une équation différentielle simple. Ainsi, dans le cas du cylindre, on a l'équation :

$$\frac{d^2\bar{\nu}}{d\xi} + \frac{1}{\xi} = p\bar{\nu} - (1 - F) \tag{51}$$

avec les conditions

$$\left(\frac{d\bar{v}}{d\xi}\right)_0 = 0 \qquad (52)$$

$$\gamma\left(\frac{d\bar{v}}{d\xi}\right)_1 + p\bar{u} = (1 - F) \qquad (53)$$

$$\varphi\left(\frac{d\bar{v}}{d\xi}\right)_1 + \bar{v}_1 - \bar{u} = 0 \qquad (54)$$

où $\bar{v}(p) \equiv \bar{v}(q^2)$ désigne la transformée de LAPLACE de $v(\xi, \tau)$. L'équation (51) a pour solution générale :

$$\bar{v} = A\ I_0\ (q\xi) + B\ K_0\ (q\xi) + \frac{1 - F}{q^2} \qquad (55)$$

La condition (52) donne $B = 0$; en reportant $\bar{v}$ dans (53) et (54), on trouve A :

$$A = \frac{2F - 1}{q^2\ I_0\ (q) + (\gamma + \varphi q^2)\ q\ I_1\ (q)} \qquad (56)$$

d'où :

$$\bar{v} = (2F - 1)\frac{I_0\ (q\ \xi)}{q^2\ I_0\ (q) + (\gamma + \varphi q^2)\ q\ I_1\ (q)} + \frac{1 - F}{q^2} \qquad (57)$$

On revient à la fonction $v(\xi, \tau)$ à l'aide des résidus correspondant aux pôles de $\bar{v}$, qui sont donnés par les racines de l'équation (29) :

$$\alpha\ J_0(\alpha) + (\gamma - \alpha^2\varphi)\ J_1(\alpha) = 0$$

Connaissant $v(\xi, \tau)$, on calcule ensuite $u(\tau)$ à l'aide de l'équation (20) compte tenu de la relation :

$$1 - \alpha_i\ \varphi\ \frac{J_1(\alpha_i)}{J_0(\alpha_i)} = \frac{\gamma}{\gamma - \alpha_i^2\ \varphi} \qquad (58)$$

qui résulte de (29).

Quand φ devient très grand, la première racine α_1 de l'équation (29) est peu différente de zéro, et l'on peut écrire :

$$\frac{J_1\ (\alpha_1)}{J_0\ (\alpha_1)} \simeq \frac{\alpha_1}{2} \qquad (59)$$

En portant cette valeur dans l'équation (29), on trouve :

$$\alpha_1 + (\gamma - \alpha_1^2\ \varphi)\ \frac{\alpha_1}{2} = 0 \qquad (60)$$

d'où la relation (42) :

$$\alpha_1^2\ \varphi = 2 + \gamma$$

Erratum. — Dans le premier article de cette série ([8]) :

Page 530, formule (28), au lieu de $\frac{\sin \alpha_i\ \xi}{\sin \alpha_i}$, lire $\frac{\sin \alpha_i\ \xi}{\xi\ \sin \alpha_i}$;

Page 531, formule (42), au lieu de $\sqrt{\frac{\tau}{\eta}}$, lire $\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}$;

Page 532, formules (43) et (44), au lieu de $\tau \to 0$, lire $\tau \to \infty$.

L'auteur désire exprimer ses vifs remerciements à M. HAÏSSINSKY de son aide pour l'étude des problèmes considérés ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. M. HAÏSSINSKY. — *Cah. Phys.*, 1954, **51,** 52.
K. E. ZIMEN. — *Proc. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*, page 85, Gothenburg, 1952.

(2) H. W. MARCH et W. WEAVER. — *Ph. Rev.*, 1928, **31,** 1072.

(3) Cf. K. E. ZIMENS. — *Ark. Kem. Min. Geol.*, 1945, **20 A,** 14.

(4) A. H. WILSON. — *Phil. Mag.*, 1948, **39,** 48.

(5) J. CRANK. — *Phil. Mag.*, 1948, **39,** 140, 362.

(6) P. C. CARMAN et R. A. W. HAUL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **A 222,** 109.

(7) E. PITTS. — *J. Chem. Phys.*, 1954. **22,** 56.

(8) G. BERTHIER. — *J. Chimie Phys.*, 1952, **49,** 527.

(9) Cf. M. HAÏSSINSKY. — *J. Chimie Phys.*, 1950, **47,** 957.

(10) M. HAÏSSINSKY et M. COTTIN. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11,** 611.

(11) R. E. HOFFMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20,** 1567.

(12) Cf. H. S. CARLSLAW et J. C. JAEGER. — *Conduction of Heat in Solids*, page 17, Oxford Univ. Pr., 1947.

(13) J C. JAEGER. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1945, **41,** 43.

(14) E. J. SCOTT, L. H. TUNG et H. C. DRICKHAMER. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19,** 1075.

(15) Cf. CARMAN et HAUL. — *Op. cit.*

(16) P. L. AUER et E. W. MURBACH. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22,** 1054.

(17) K. E. ZIMENS. — Référence 3.

SUR LA COURBE DE POLARISATION CATHODIQUE DE L'HYDROGÈNE SUR PLATINE PLATINÉ

par Maurice BONNEMAY

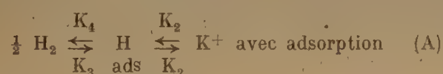
(Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S., 11, rue Pierre-Curie, Paris).

Manuscrit reçu le 22-11-54

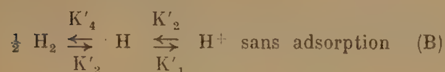
Dans des travaux récents (*), on a été amené à interpréter des résultats expérimentaux relatifs à l'empoisonnement des électrodes de platine platiné en admettant l'hypothèse des centres actifs.

Par ailleurs, on a montré dans d'autres travaux, que la courbe de surtension de l'hydrogène sur électrode de platine platiné permettait de préciser, dans une certaine mesure, les mécanismes de fonctionnement de cette électrode.

Celui-ci serait complexe et comporterait au moins à faible densité de courant les processus suivants :



$$\tfrac{1}{2}\, H_2 \underset{K_3}{\overset{K_4}{\rightleftarrows}} H_{ads} \underset{K_2}{\overset{K_2}{\rightleftarrows}} K^+ \text{ avec adsorption} \quad (A)$$



$$\tfrac{1}{2}\, H_2 \underset{K'_2}{\overset{K'_4}{\rightleftarrows}} H \underset{K'_1}{\overset{K'_2}{\rightleftarrows}} H^+ \text{ sans adsorption} \quad (B)$$

mais pour les fortes densités de courant, il est nécessaire d'admettre que le second processus est prépondérant. De plus on a été également conduit à penser que ces réactions ne se produisent pas en tous les points de l'électrode et que si l'on note x la proportion de la surface recouverte d'hydrogène les constantes de vitesse K_1, K_2, K_3, K_4, s'écrivent respectivement en fonction de x :

$$K_1 = k_1\,(1-x)\ ;\ K_2 = k_2 x\ ;\ K_3 = k_3\, x^2\ ;\ K_4 = k_4\,(1-x)^2$$

par contre le processus B n'interviendrait que sur les points où le mécanisme A est impossible de telle sorte que l'on aurait :

$$K'_1 = k'_1 x\ ;\ K'_2 = k_2\,(1-x)\ ;\ K'_3 = k'_3\,(1-x)^2\ ;\ K'_4 = k'_4\,(-x)^2$$

dans ces conditions la formule qui exprime l'intensité en fonction du potentiel d'électrode s'écrit (*) :

$$I = k_1\,(1-x)\, e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 F\,(Vo + \eta)}{RT}} + k_1'\, x\, e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 F\,(Vo + \eta)}{RT}} - k_2\, x\, e^{-\frac{W'_1 - \beta_1 F\,(Vo + \eta)}{RT}} - k'_2\,(1-x)\, e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 F\,(V_o + \eta)}{RT}}$$

où on note α et β les coefficients de transfert d'énergie. w et w' les énergies d'activation des processus de décharge et d'ionisation, les indices 1 se rapportent au processus A, les indices 2 au processus B.

Quand η est grand, cette équation se réduit alors à (*) :

$$I = k_1\,(1-x)\, e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 F\,(Vo + \eta)}{RT}} + k'_1\, x\, e^{-\frac{W'_2 - \alpha_2 F\,(V_0 + \eta)}{RT}}$$

enfin lorsque $x = 1$, c'est-à-dire lorsque l'électrode est entièrement recouverte d'hydrogène adsorbé on obtient :

$$I = k'_1\, e^{-\frac{W'_2 - \alpha_2 F\,(V_0 + \eta)}{RT}}$$

Il apparaît donc que le mécanisme de fonctionnement de cette électrode devient très simple si l'on considère les fortes densités de courant, ou, si l'on préfère, le domaine de densité de courant où l'on obtient expérimentalement une variation linéaire de I avec la surtension, la pente de cette droite étant $\frac{\alpha_2 F}{RT}$.

(*) R. Audubert et M. Bonnemay. Note C.R. académie des Sciences, mars 1950-230-1171. Surtension et Adsorption. R. Audubert et M. Bonnemay, *J. Chim. Phys.* 47, n° 3-4-1950, 204.

(*) Travaux déjà cités.

Toutefois une divergence entre la théorie et l'expérience apparaît en ce sens que du fait de sa signification physique même α_2 est nécessairement un nombre positif au plus égal à 1. Or on obtient très régulièrement $1 < \alpha_2 < 4$.

Une explication de ce phénomène a été tentée en admettant que la partie linéaire observée n'était pas en fait rigoureusement telle et qu'un terme correctif que l'on a calculé résultait de la superposition des deux processus qui ont été décrits. Cependant, même s'il en est ainsi, on doit toujours retrouver une partie linéaire de pente $\alpha_2 > 1$ pour une densité de courant suffisante, or il semble bien que, quelle que soit l'intensité, la valeur expérimentale de α reste > 1.

Une explication plausible pourrait résider dans le fait que la surface active de l'électrode varie avec l'intensité.

Lorsque nous écrivons que les constantes de vitesse sont des fonctions de x et de $1-x$ où x est la proportion de la surface de l'électrode couverte par l'hydrogène adsorbé, nous admettons implicitement que cette surface est fixe ; qu'elle constitue toute la surface électrochimiquement active possible de l'électrode, mais il est logique de penser que si sur certaine région de l'électrode se produit préférentiellement le mécanisme de décharge, si sur d'autres se produit sélectivement celui d'ionisation, il peut exister certains domaines pour lesquelles, aucun de ces mécanismes n'intervient d'une manière sensible, les énergies d'activation nécessaires à la production étant trop élevées, mais ces énergies d'activation se modifieraient selon la théorie de R. AUDUBERT, avec la surtension et il est plausible d'admettre que, cette surtension s'élevant, la surface inactive de l'électrode diminuerait.

Si l'on connaissait, pour une électrode donnée, la loi qui régit la répartition de la surface active d'une électrode en fonction des énergies d'activation, on pourrait soumettre cette hypothèse au calcul et en obtenir une vérification expérimentale directe à l'aide de la courbe de surtension. Dans l'état actuel des choses, cela est impossible ; on peut seulement essayer de déterminer la fonction $S = f(\eta)$ où S représente la surface active de l'électrode à une surtension donnée ; en effet, aux fortes densités de courant, c'est-à-dire dans la portion linéaire de la courbe de surtension (en coordonnées semi-logarithmiques). On a, dans nos nouvelles hypothèses, si seul subsiste le processus B :

$$I = k' \, S(\eta) \, e^{-\frac{W'_1 - \alpha_2 F (V_0 + \eta)}{RT}}$$

ou encore :

$$L_n I + = L_n k'_1 - \frac{W'_2}{RT} + L_n S(\eta) + \frac{\alpha F (V_0 + \eta)}{RT}$$

Expérimentalement on constate que Ln I est une fonction linéaire de η, il faut donc que ln S (η) soit également une fonction linéaire de cette variable et on écrira :

$$L_n S(\eta) = a \eta + b$$
$$S(\eta) = S_0 e^{a\eta}$$

où $S_0 = e^b$ représente la surface active à l'équilibre et à une constante. Dès lors on a la relation :

$$L_n I = L_n k'_1 - \frac{W'_2}{RT} + \frac{\alpha F V_0}{RT} + \frac{(\alpha' + \alpha) F \eta}{RT}$$

$$a' = a \frac{RT}{F}$$

La pente de la partie rectiligne est alors :

$$\frac{(a' + \alpha) F}{RT}$$

la somme $a + \alpha$ n'est plus théoriquement soumise à une limitation supérieure et la contradiction que nous relevions entre la théorie et l'expérience se trouve réduite.

La valeur de a ne peut être déduite rigoureusement de la courbe expérimentale, α n'étant pas connu. Toutefois, on connait ses limites 0 et 1 et sa valeur moyenne dans le cas du platine 0,5. On peut donc déterminer une valeur approchée de a' qui se situe autour de 2.

Dans ces conditions, pour une électrode préparée dans les conditions classiques, la surface active, varierait dans le rapport de 1 à 7 quand la surtension varierait de 1 volt (*).

(*) D'après les résultats expérimentaux de l'auteur.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'HEPTAFULVÈNE
ÉTUDE PAR LA MÉTHODE DU CHAMP MOLÉCULAIRE SELF-CONSISTENT

par André JULG

(École Normale Supérieure, Paris)

Manuscrit reçu le 12-10-54

SOMMAIRE

La structure électronique de l'heptafulvène est étudiée par la méthode du champ moléculaire self-consistent. Les résultats sont très différents de ceux donnés par la théorie L.C.A.O. classique. Le moment dipolaire trouvé est très faible (0,14 Debye) et de sens inverse de celui fourni par la théorie L.C.A.O. L'énergie de transition $N \rightarrow V_1$ est supérieure (5,11 eV) à celle trouvée pour le fulvène (4,95 eV) étudié par la méthode S.C.F. alors que dans la théorie classique, elle était inférieure. De ce résultat, conforme à l'expérience, est tiré un argument pour la planéité du cycle heptagonal.

Les résultats obtenus par la méthode du champ moléculaire self-consistent ([1]) dans le cas du fulvène ([2]) et du méthylène-cyclopropène ([3]) semblaient justifier — qualitativement au moins — les résultats donnés par la méthode L.C.A.O. classique, en particulier l'alternance du sens du moment dipolaire en fonction du nombre croissant des côtés du cycle impair et l'effet bathochrome lié à l'agrandissement du cycle ([4]). Néanmoins, il nous a paru intéressant d'étudier l'heptafulvène pour lequel subsistait une contradiction au sujet de la transition $N \rightarrow V_1$ que la théorie classique prévoyait inférieure à celle du fulvène alors que l'expérience la trouvait supérieure ([5]). En outre, il était nécessaire de déterminer par une méthode qui avait déjà donné de bons résultats le diagramme des charges électroniques dans le but d'améliorer la valeur théorique du moment dipolaire.

L'heptafulvène a été étudié dans les mêmes hypothèses que le fulvène et le méthylènecyclopropène. La molécule est supposée plane et les longueurs des « simples » et des « doubles » liaisons sont respectivement 1,46 et 1,35 Å. Seuls les électrons π ont été considérés, les fonctions hydrogénoïdes 2 *pz* les décrivant correspondent à la même charge effective $Z = 3,18$. Toutes les intégrales électroniques ont été introduites, les tri- et quadricentriques ont été calculées d'après la formule Sklar.

Dans le calcul des éléments de matrice, la méthode classique d'itération (voir par exemple [2]) s'est trouvée en défaut. Les suites obtenues pour les éléments diagonaux étaient nettement divergentes. Néanmoins, par extrapolation, nous avons réussi à atteindre leur valeur, définie à un centième d'électron-volt près (pour le détail, voir l'appendice ci-dessous).

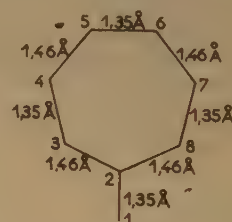


Fig. 1.

Les caractéristiques des fonctions d'onde correspondant à l'état fondamental et au premier état excité sont contenues dans le tableau :

Orbitales moléculaires	e_1 (*)
$\varphi_1 = 0,235\ \chi_1 + 0,368\ \chi_2 + 0,288\ \chi_3 + 0,263\ \chi_4 + 0,250\ \chi_5 + 0,250\ \chi_6 + 0,263\ \chi_7 + 0,288\ \chi_8$	— 0,062.20
$\varphi_2 = 0,388\ \chi_1 + 0,462\ \chi_2 + 0,040\ \chi_3 - 0,132\ \chi_4 - 0,416\ \chi_5 - 0,416\ \chi_6 - 0,132\ \chi_7 + 0,040\ \chi_8$	— 0,014.51
$\varphi_3 = 0,415\ \chi_3 + 0,443\ \chi_4 + 0,130\ \chi_5 - 0,130\ \chi_6 - 0,443\ \chi_7 - 0,415\ \chi_8$	— 0,006.33
$\varphi_4 = 0,435\ \chi_1 + 0,246\ \chi_2 - 0,353\ \chi_3 - 0,320\ \chi_4 + 0,377\ \chi_5 + 0,377\ \chi_6 - 0,320\ \chi_7 - 0,353\ \chi_8$	0,074.05
$\varphi_5 = 0,513\ \chi_3 - 0,298\ \chi_4 - 0,511\ \chi_5 + 0,511\ \chi_6 + 0,298\ \chi_7 - 0,513\ \chi_8$	0,310.45

(*) L'unité énergétique est $\frac{Ze^2}{2a_0} = 43,254$ e.v. pour $Z = 3,18$.

Les charges électroniques indiquées sur la figure 2 donnent un moment dipolaire de 0,14 DEBYE dirigé vers le cycle.

La première transition électronique $N \rightarrow V_1$ est formée par le passage d'un électron du niveau 4 au niveau 5. L'énergie de la transition est pour le singulet :

$$^1E_{45} - E_N = 5{,}11 \text{ e.v.}$$

et pour le triplet :

$$^3E_{45} - E_N = 2{,}95 \text{ e.v.}$$

Enfin, le premier potentiel d'ionisation est :

$$\Pi = - W_{2p} - e_4 = 8{,}08 \text{ e.v.}$$

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus par la méthode classique, plusieurs différences apparaissent.

1. *Répartition des charges.* — Alors que dans la théorie classique tous les atomes du cycle sont chargés positivement et l'extrémité méthylénique négativement ([5]), ici le carbone terminal est positif, le carbone tertiaire négatif et l'on voit apparaître dans le cycle des charges négatives. Si l'on rapproche

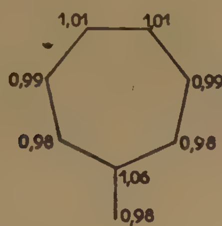


Fig. 2.

ces résultats de ceux obtenus par la méthode du champ self-consistent pour le fulvène, le méthylènecyclopropène, le butadiène ([6]) et le quinodiméthane ([7]) il semble que d'une façon générale, les carbones tertiaires soient toujours chargés négativement et les carbones terminaux positivement, la seule exception dans le dernier cas étant fournie par le méthylènecyclopropène. Cette exception peut s'expliquer de la façon suivante : à la tendance en quelque sorte fondamentale du carbone primaire de se décharger, s'oppose une tendance propre aux cycles à ($4n - 1$) atomes à concentrer au contraire des excès de charge sur les carbones extracycliques. La théorie classique a déjà montré que cet effet de cycle devait diminuer avec l'augmentation du nombre de côtés, aussi n'est-il pas étonnant de constater que l'effet de cycle l'emporte dans le cas du méthylènecyclopropène alors que c'est l'autre effet qui l'emporte dans un cycle à sept atomes. D'autre part, le noyau pentagonal a une tendance propre à décharger le carbone extracyclique aussi est-il naturel de trouver une charge nettement plus positive pour ce carbone dans le cas d'un cycle pentagonal que dans celui d'un cycle heptagonal.

Les modifications apportées par cette méthode au diagramme de charge se traduisent par une inversion du sens du moment dipolaire par rapport à celui prévu par la théorie classique. Expérimentalement, on ne connaît pas la valeur du moment de l'heptafulvène lui-même, non encore préparé, mais les mesures effectuées sur des dibenzoheptafulvènes ([5]) semblent indiquer une valeur très faible pour le moment de l'heptafulvène lui-même sans que l'on puisse affirmer en toute certitude son sens. Notons encore que dans notre calcul, seuls les électrons π ont été introduits et qu'il serait intéressant dans un cas comme celui-ci où le moment dû aux électrons π est si faible d'évaluer la contribution apportée par les électrons σ.

2. Une autre différence non moins importante que *la première apparaît dans la valeur de l'énergie de transition $N \rightarrow V_1$. La décroissance régulière avec l'agrandissement du cycle comme le veut la théorie classique a disparu, les valeurs des transitions viennent se placer entre celles du méthylènecyclopropène et celles du fulvène.*

Le résultat actuel est probablement plus conforme à la réalité que ne l'était le résultat ancien. On ne dispose, dans ce domaine non plus, de résultats relatifs à l'heptafulvène lui-même, mais on sait que le benzylidène-dibenzoheptafulvène absorbe vers des longueurs d'onde plus courtes ($\lambda_{max} = 2.840$ Å) que le benzylidène-dibenzofulvène ($\lambda_{max} = 3.260$ Å). Il paraît probable que le même état de chose ait lieu dans les cycles fondamentaux ([5]). D'autre part, les valeurs des énergies de transition prévues pour ces cycles par le calcul sont certainement trop grandes comme cela a lieu généralement pour des prévisions fondées sur la méthode du champ moléculaire self-consistent ([6]).

Mais on sait aujourd'hui que divers perfectionnements ([8]) permettent d'améliorer les résultats sans modifier les classements respectifs.

Il est intéressant de noter que le désaccord entre la théorie classique et l'expérience en ce qui concerne la position de λmax avait été interprété comme un indice de non-planéité du cycle heptafulvénique ([5]).

Toutefois, cet indice n'était pas entièrement convaincant, plusieurs arguments provenant d'autres champs d'expériences militaient en faveur de la planéité du cycle heptagonal, en particulier la détermination de la structure du noyau de la tropolone

par les rayons X ([9]) et celle des constantes de force dans les tropones ([10]). Les mesures d'anisotropie diamagnétique n'étaient pas non plus en contradiction avec cette hypothèse de planéité ([11]). *Le fait que la théorie perfectionnée permet d'expliquer sans hypothèse complémentaire les résultats spectroscopiques élimine l'objection principale contre la planéité du cycle heptagonal.*

Une question analogue relative à la planéité d'un cycle heptagonal s'est posée à propos de l'azulène. Un argument essentiel en faveur de la non-planéité de la molécule était donné par la trop grande valeur théorique du moment dipolaire. Alors que dans le fulvène des correctifs du type WHELAND-MANN ramènent le moment à une valeur acceptable ([4]), le même correctif appliqué à l'azulène laisse un moment notablement supérieur ([12]) : environ 3 DEBYE, alors que l'expérience indique une valeur de l'ordre de 1 DEBYE. Des calculs effectués pour cette molécule par la méthode du champ moléculaire self-consistent *dans l'hypothèse de planéité complète* paraissent fournir un moment en accord plus satisfaisant avec l'expérience([13]). *Il apparaît donc probable que d'une façon générale, les cycles à sept atomes conjugués sont approximativement plans.*

Dans l'ensemble, les résultats de cette étude sont donc très différents des résultats classiques et la discussion précédente indique la supériorité de la théorie du champ moléculaire self-consistent.

APPENDICE

Calculs des éléments de matrice.

La théorie développée par ROOTHAAN ([1]) conduit à la résolution d'un système d'équation $\sum_q (L_{pq} - e\, S_{pq})c_q$ dans lequel L_{pq} n'est pas une constante, mais dépend des coefficients c_q [pour les notations, voir par exemple ([2])]. En général, le calcul s'effectue par itération. Partant de valeurs vraisemblables des coefficients c, on détermine des L. La résolution du système ainsi formé fournit de nouveaux coefficients donnant à leur tour des valeurs des L, en principe améliorées, et ainsi de suite. Jusqu'à présent, aucune difficulté ne s'était présentée, les suites L_{pq} étaient convergentes, souvent même avec une telle régularité qu'une extrapolation permettait d'obtenir des coefficients c reproduisant avec une excellente précision les éléments L ayant servi à leur calcul ([2]). Dans le cas présent, les éléments non diagonaux se comportèrent normalement, mais pour les diagonaux, aucune convergence ne se manifesta et les valeurs obtenues oscillaient avec une amplitude croissante autour d'une valeur moyenne. Le tableau ci-dessous reproduit les résultats des dernières itérations :

	6e itér.	7e itér.	8e itér.	9e itér.
L_{11}	0,139.29	0,138.06	0,140.44	0,136.88
L_{22}	0,087.05	0,085.59	0,087.36	0,084.24
L_{33}	0,116.15	0,115.84	0,116.88	0,115.68
L_{44}	0,112.10	0,112.42	0,111.58	0,112.81
L_{55}	0,112.88	0,114.15	0,112.18	0,115.36

On remarque que pour tous les éléments, la loi de formation des suites est la même et telle que la moyenne arithmétique des valeurs des deux premières colonnes est pratiquement la même que celle des deux dernières. Ce sont des valeurs que nous avons adaptées pour les L_{pp} vérifiant que les coefficients c obtenus à partir de ces dernières reproduisaient à un centième d'électron-volt près les valeurs des L_{pp} ayant servi à leur calcul.

Je remercie M. PULLMAN pour d'utiles discussions sur ce sujet et pour un examen attentif du manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. C. ROOTHMANN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 69.
(2) G. BERTHIER. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.
(3) A. JULG. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 652.
(4) B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie organique* (Masson et Cie, édit.), 1952.
(5) E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, M. MAYOT, A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 684.
(6) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(7) I. TANAKA. — *J. Chem. Jap.*, 1954, **75**, 218 et 320.
(8) A. PULLMAN et J. BAUDET. — *C. R.*, 1954, **238**, 241.
A. PULLMAN. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 188.
A. PULLMAN et H. BERTHOD. — *C. R.* (sous presse).
(9) J. MONTEATH ROBERTSON. — *J. of Chem. Soc.*, 1951, 1222.
(10) G. BERTHIER, B. PULLMAN et J. PONTIS. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 367.
(11) E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 474.
(12) G. BERTHIER et A. PULLMAN. — *C. R.*, 1949, **229**, 761.
(13) A. JULG. — En préparation .

QUELQUES REMARQUES SUR LA THÉORIE DE L'EFFET MAXWELL DES SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES

par Roger CERF

(Centre de Recherches sur les Macromolécules Strasbourg)

Manuscrit reçu le 25-11-54

SOMMAIRE

En s'appuyant sur le fait que l'écoulement à gradient de vitesse constant G produit à l'échelle moléculaire des phénomènes périodiques de pulsation $\Omega = G$, on établit une formule générale reliant $\operatorname{tg}\alpha$ au temps de relaxation du phénomène.

On retrouve ainsi des résultats connus, en particulier ceux de la théorie de la sphère élastique. Mais on peut abandonner certaines des hypothèses de la théorie, en particulier l'hypothèse de l'imperméabilité.

On donne en Appendice les démonstrations encore non publiées de certains résultats de la théorie de la sphère élastique, en particulier ceux qui concernent l'influence des fluctuations de forme.

Introduction.

On se propose d'examiner dans quelle mesure les résultats de la théorie de la sphère élastique (1), (2), sont liés au choix du modèle moléculaire. Autrement dit on va rechercher si l'on peut se débarrasser d'une partie des hypothèses qu'implique l'assimilation de la molécule à une sphère élastique, sans modifier les résultats essentiels.

Pour étudier cette question on commencera par retrouver certains résultats de la théorie de la sphère élastique par des raisonnements d'une grande généralité (3), qui précisément conduiront à des extensions de la théorie.

En ce qui concerne la théorie de la sphère élastique proprement dite, certains problèmes, par exemple l'influence des fluctuations de forme, n'ont fait l'objet jusqu'ici que de communications très concises (2). On a profité de l'occasion que fournissait cette publication pour donner quelques détails à ce sujet en appendice.

2. Caractère périodique des phénomènes moléculaires dans l'effet Maxwell.

Considérons tout d'abord une solution de sphères élastiques macroscopiques (effet de déformation pure) soumise à un écoulement à gradient constant G (voir fig. 1). Rappelons que la matière dans la particule tourne avec la vitesse angulaire $\omega = G/2$. Le contour extérieur de la particule de son côté reste fixe ; dans le plan de l'écoulement c'est une ellipse (E) dont le grand axe fait pour G très petit un angle de 45° avec la direction de l'écoulement. Lorsque G s'accroît le grand axe de l'ellipse s'écarte

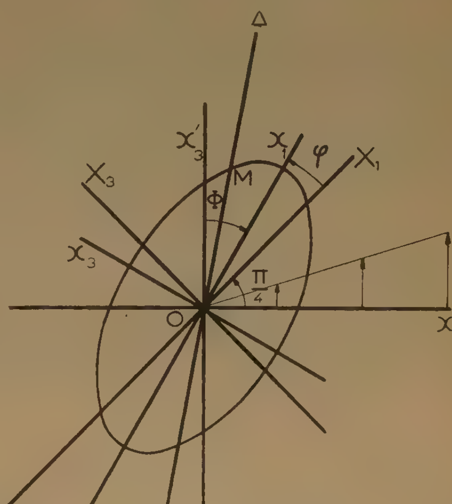


Fig. 1. — x'_1, x'_3 axes fixes dans le plan de l'écoulement ; X_1 fait 45° avec la direction de l'écoulement ; x_1, x_3 axes principaux de la section elliptique (E).

de la position précédente d'un angle φ dont l'expression a été donnée ailleurs (1). Dans le cas actuel l'effet de l'agitation thermique est négligeable, de sorte que les lignes neutres de la solution en écoulement coïncident avec les axes de la particule. La quantité expérimentale $\operatorname{tg}\alpha$ (pente initiale donnant l'angle d'extinction pour une solution monodispersée infiniment diluée en fonction de G), est égale simplement à φ/G. On avait trouvé, après des calculs assez laborieux, une relation simple entre $\operatorname{tg}\alpha$ et le temps de relaxation de déformation Θ_D de la molécule (2) :

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{2}\,\Theta_D \qquad (1)$$

Nous allons donner l'interprétation physique de cette relation.

Considérons un système d'axes mobiles animé de la vitesse angulaire $\omega = G/2$ suivant la matière de la particule dans sa rotation. Le long d'une direction quelconque Δ du système mobile l'effet de l'écoulement possède un caractère périodique de pulsation $\Omega = 2\omega = G$. On posera $z = OM$, M étant l'intersection de l'ellipse (E) et de la droite Δ. Pour G petit l'allongement de l'ellipse (E) est voisin de l'unité de sorte que z est une fonction sinusoïdale du temps. On sait d'autre part, depuis MAXWELL, que dans un système d'axes mobiles avec la vitesse angulaire $\omega = G/2$ l'effet de l'écoulement à gradient constant se réduit à des tensions agissant dans la direction OX_1 et des compressions agissant dans la direction OX_3 (voir fig. 1). L'équation de la dynamique qui fournit z s'écrit donc :

$$\frac{dz}{dt} + \frac{z}{\Theta_D} = \frac{z_0}{\Theta_D} e^{iGt} \quad (2)$$

où le second membre représente l'action périodique de l'écoulement, maximum lorsque Δ coïncide avec OX_1. Le temps de relaxation Θ_D est le temps de relaxation statique puisque pour G infiniment petit la pulsation $\Omega = G$ est infiniment petite. On a :

$$z = z_0 e^{i(Gt + \Psi)} \quad (3)$$

et pour G petit :

$$\Psi = - G \Theta \quad (4)$$

La quantité z atteint donc sa valeur maximum pour $t = \Theta_D$, lorsque la droite Δ a dépassé la position OX_1 d'un angle. :

$$\varphi = \omega \Theta_D = \tfrac{1}{2} G \Theta_D \quad (5)$$

formule qui coïncide avec la relation (1).

En portant dans cette relation l'expression de Θ_D obtenue antérieurement (2) :

$$\Theta_D = \frac{\eta_1 + 2{,}5\,\eta_0}{\mu} \quad (6)$$

on retrouve l'expression connue de φ (1). La formule (6) où η_0, , η_1 μ représentent respectivement la viscosité du solvant, la viscosité interne de la particule et l'élasticité de cette dernière est démontrée en appendice.

Il est facile maintenant de montrer le caractère général de la relation (1). A l'exception du cas que l'on vient d'examiner d'une solution de sphères macroscopiques, les propriétés optiques de la solution en écoulement sont déterminées par une fonction de répartition F, qui peut être la fonction de répartition des axes des particules (cas d'une sphère prenant des formes ellipsoïdales par déformation brownienne), ou la fonction de répartition en orientation des segments dans une molécule en chaîne. On se bornera au problème plan et l'on supposera connue la fonction F dans le plan de l'écoulement. Dans le système mobile Δ la fonction F est une fonction périodique du temps avec la pulsation $\Omega = G$. Quoique dans chaque cas précis le terme en G dans le développement de la fonction F soit sinusoïdal, on peut présenter le raisonnement sous une forme générale supposant simplement que F est périodique. Le point M sera l'intersection de la droite mobile Δ avec l'indicatrice de la fonction F dans le plan de l'écoulement. On posera $\rho = OM$, la quantité Δ étant la densité de probabilité de présence du point représentatif dans l'espace de phase des molécules. On écrira pour ρ une équation analogue à l'équation (2) et l'on développera le second membre en série de FOURIER. Les axes X_1, X_3 sont d'ailleurs des axes de symétrie pour la fonction F lorsque G est petit. L'équation pour ρ s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\rho}{\Theta} = \frac{1}{\Theta} \sum_n \rho_n e^{inGt} \quad (7)$$

On supposera qu'il suffit de considérer à chaque fréquence un seul temps de relaxation. Il n'interviendra ici que la valeur statique Θ de ce temps de relaxation, puisque G est infiniment petit. En posant :

$$\rho = \sum_n \rho_n e^{i(nGt + \Psi n)} \quad (8)$$

on trouve pour G petit :

$$\Psi_n = - n G \Theta \quad (9)$$

de sorte que ρ atteint sa valeur maximum, comme précédemment pour $t = \Theta$. On peut donc écrire très généralement :

$$\operatorname{tg} \alpha = \tfrac{1}{2} \Theta \quad (10)$$

Pour une solution d'ellipsoïdes rigides le phénomène est un effet d'orientation pur avec un temps de relaxation Θ_0. En portant l'expression de Θ_0, donnée par PETERLIN (4) dans l'équation (10) on retrouve instantanément la relation de PETERLIN et STUART (5) qui donne $\operatorname{tg}\alpha$ pour une solution de particules ellipsoïdales rigides.

Considérons enfin une solution de sphères élastiques subissant des fluctuations de forme non négligeables. On peut montrer facilement, en écrivant l'équation de diffusion pour $G = 0$ (cf. Appendice, III) que le temps de relaxation Θ du phénomène est donné par la relation :

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_0} + \frac{1}{\Theta_D} \quad (11)$$

où Θ_D et Θ_D ont la même signification que plus haut. On retrouve donc une fois encore une formule con-

nue [2] en portant l'expression de Θ dans la formule (10). La relation (10) pourra être appliquée à des molécules en chaînes dès que l'on saura calculer pour ces molécules le temps de relaxation Θ (temps de relaxation statique).

3. Généralisations de la théorie de la sphère élastique. — Extension à des particules perméables.

Nous allons montrer maintenant que l'on peut se débarrasser dans une certaine mesure de l'hypothèse de la petitesse des déformations browniennes dans la théorie de la sphère élastique, et surtout de l'hypothèse de l'imperméabilité totale.

a) Il ne saurait être question de vouloir étendre la théorie pour des déformations de valeur arbitraire. Mais on peut se demander si le domaine de validité de l'approximation linéaire ne dépasse pas celui des déformations infiniment petites au sens mathématique du terme.

On remarquera d'abord à ce sujet que l'on peut calculer Θ en connaissant seulement le terme du premier ordre en G dans le développement de la fonction ρ et que par conséquent, on peut, grâce à la formule (10), calculer $\operatorname{tg}\alpha$ sans connaître le terme en G^2 (cf. Appendice, III).

On peut montrer en second lieu, que le seul terme utile, c'est-à-dire le terme en G, ne contient pas de termes du second ordre pour la déformation. Il suffit maintenant d'admettre que la particule élastique obéit à la loi de Hooke, pour que les raisonnements conduisant à la relation (1), restent valables si la déformation, sans être infiniment petite, restent toutefois assez faibles pour que δ^3 soit négligeable devant δ.

b) Montrons maintenant que l'hypothèse de l'imperméabilité totale peut être abandonnée. La représentation des déformations browniennes par des configurations ellipsoïdales est indépendante de l'hypothèse de l'imperméabilité. Il en va de même de l'existence de la fonction de répartition pour les axes des ellipses ; par suite l'équation (10), d'après les raisonnements du paragraphe précédent, reste valable même si l'hypothèse de l'imperméabilité est abandonnée. Pour obtenir ensuite la formule (11) à partir de l'équation de diffusion il suffit d'écrire qu'en l'absence de champ hydrodynamique la vitesse de rappel pour une configuration non sphérique est proportionnelle au coefficient de déformation, ce qui reste valable si la molécule est perméable. En résumé, *l'hypothèse de l'imperméabilité ne joue pas de rôle essentiel dans la théorie.* Ainsi, les conclusions de cette théorie concernant le comportement de l'angle d'extinction pour diverses valeurs de la viscosité du solvant, qui permettent de distinguer entre l'effet de déformation et l'effet d'orientation ne sont nullement caractéristiques d'une sphère imperméable ; elles sont valables aussi pour des molécules perméables, sphériques en moyenne.

APPENDICE

I. — *Compléments à l'étude du comportement d'une sphère élastique dans un écoulement à gradient de vitesse constant.*

Pour étudier le comportement de sphères extrêmement petites il faut tenir compte des fluctuations de forme d'origine thermique. La particule est alors susceptible de subir de façon pratiquement instantanée des déplacements et des déformations distribuées selon les lois du hasard. Il faut donc résoudre au préalable le problème d'hydrodynamique suivant : comment se déplace et se déforme dans l'écoulement à gradient constant une configuration non sphérique ? Cette question avait été abordée déjà dans un travail antérieur [1] mais seul un cas particulier avait été examiné : celui où la particule a subi sans déformation un bond angulaire petit à partir de sa position d'équilibre hydrodynamique.

Dans l'étude générale qui fait suite on admettra que toutes les configurations non sphériques sont ellipsoïdales et l'on supposera de plus que la section principale reste dans le plan de l'écoulement. On suppose enfin que les déformations sont faibles.

On se donnera donc un ellipsoïde dont les axes diffèrent peu du diamètre de la sphère initiale. Les deux axes (x_1 et x_3) situés dans le plan de l'écoulement (x'_1, x'_3) ont une position arbitraire. Le troisième axe x_2 coïncide avec l'axe fixe x'_2. On va se demander comment la section elliptique se meut et se déforme dans le plan de l'écoulement. On peut conduire tout le calcul en supposant que cette section a changé de surface en même temps que d'allongement. Mais on constate que la dilatation n'intervient pas en première approximation, aussi la négligerons-nous ici au départ. On posera donc en désignant par a_1 et a_3 les demi-axes principaux situés dans le plan de l'écoulement.

$$\left\{\begin{aligned} a_1 &= a_0\,(1+\delta) \\ a_3 &= a_0\,(1-\delta) \end{aligned}\right. \tag{12}$$

a_0 est le rayon de la particule non déformée. On admettra que a_2 reste égal à a_0.

Du point de vue de l'hydrodynamique il s'agit de résoudre les équations de Stokes pour un ellipsoïde placé dans un écoulement à rotations et dilatations à coefficients constants :

$$\left\{\begin{aligned} u_{0i} &= \Sigma\, a_{ir}\, x_r + \xi_j\, x_k - \xi_k\, x_j \\ a_{ir} &= a_{ri} \end{aligned}\right. \tag{13}$$

Les conditions aux limites pour les vitesses à la surface de la particule sont :

$$\left\{\begin{aligned} u_{0i} &= \Sigma\, V_{ir}\, x_r + \omega_j\, x_k - \omega_k\, x_j \\ V_{jk} &= V_{kj} \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Les ω_i sont les rotations instantanées de l'ellipsoïde autour des axes fixes parallèles à l'instant considéré aux axes de la particule. Les V_{ir} sont les composantes du tenseur des vitesses de déformation.

On cherche donc une solution des équations de Stokes se réduisant à l'écoulement (13) à l'infini et satisfaisant aux conditions (14) à la surface de la particule. Comme nous l'avons déjà signalé [6], il suffit de remplacer dans la solution donnée par Jeffery [7] pour le mouvement d'un ellipsoïde rigide chacun des a_{ir} par $a_{ir} - V_{ir}$.

On particularisera maintenant au cas d'un écoulement à gradient de vitesse constant. Pour obtenir l'équation du mouvement de l'ellipsoïde déformable on écrira le théorème du moment cinétique. En négligeant les forces d'inertie on écrira simplement que le couple hydrodynamique est nul à chaque instant. En appelant Φ l'angle que fait le grand axe de la particule avec la direction de l'écoulement, on trouve :

$$\omega_2 = \tfrac{1}{2}\, G\, (1 - b \cos 2\Phi) - b\, V_{13} \tag{15}$$

avec $b = (a_1^2 - a_3^2)/(a_1^2 + a_3^2)$.

On remarquera que pour un ellipsoïde rigide ($V_{13} = 0$) la formule (4) prend la forme connue (7).

$$\omega_2 = \tfrac{1}{2}\, G\, (1 - b \cos 2\Phi) \tag{16}$$

La quantité V_{13} s'obtient par des considérations purement cinématiques. En désignant par (D_{ij}) le tenseur des déformations on a :

$$V_{ij} = \frac{d}{dt}\, D_{ij} \tag{17}$$

les dérivées étant prises « en suivant la particule dans son mouvement ».

Dans un système fixe quelconque, le tenseur (D_{ij}) s'écrit :

$$(D_{ij}) = \begin{pmatrix} \delta \cos 2\Phi' & 0 & \delta \sin 2\Phi' \\ 0 & 0 & 0 \\ \delta \sin 2\Phi' & 0 & -\delta \cos 2\Phi' \end{pmatrix} \tag{18}$$

de sorte que :

$$V_{13} = \sin 2\Phi' \frac{d\delta}{at} + 2\, \delta \cos 2\Phi' \left(\frac{d\Phi'}{dt} \right)_r \tag{19}$$

Φ' est l'angle que fait le grand axe de la particule avec une direction fixe, $\left(\frac{d\Phi}{dt} \right)_r$ est la vitesse de rotation du grand axe « en suivant la particule dans son mouvement » ; en désignant par $\frac{d\Phi}{dt}$ la vitesse absolue du grand axe par rapport aux axes fixes on a :

$$\frac{d\Phi}{dt} = \omega_2 + \left(\frac{d\Phi}{dt} \right)_r \tag{20}$$

En portant (15) et (20) dans (19) il vient finalement, dans le système d'axes fixes coïncidant à l'instant considéré avec les axes principaux de la particule ($\Phi' = 0$) :

$$V_{13} = 2\, \delta \left[\frac{d\Phi}{dt} - \frac{1}{2}\, G\, (1 - b \cos 2\Phi) \right] \tag{21}$$

Lorsque la configuration ellipsoïdale coïncide avec la figure d'équilibre hydrodynamique (voir fig. 1) on a $\frac{d\Phi}{dt} = 0$, $\varphi = \pi/4$ $\delta = \frac{5}{4} \frac{\eta_0}{\mu} G$, ce qui donne $V_{13} = -\frac{5}{4} \frac{\eta_0}{\mu} G^2$. C'est bien a valeur trouvée antérieurement (1) pour ce cas particulier. D'autre part, pour une particule rigide ($V_{13} = 0$) on trouve, comme il fallait s'y attendre, $\frac{d\varphi}{dt} = \omega_2$ [cf. équation (15)].

Pour obtenir, à présent, dans le cas général, les deux quantités qui nous intéressent, c'est-à-dire $\frac{d\Phi}{dt}$ et $\frac{d\delta}{dt}$, il suffit d'écrire les équations de l'équilibre élastique [cf. à ce sujet (1)].

En égalant tout d'abord la composante F_{13} du tenseur des efforts élastiques aux tensions hydrodynamiques on trouve :

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{1}{2}\, G - \frac{1}{2} \cos 2\Phi \left[2\, G\, \delta + \frac{1}{\Theta_D} \frac{\delta_h}{\delta} \right] \tag{22}$$

Dans cette relation δ_h représente la « valeur hydrodynamique de δ, c'est-à-dire $1{,}25 \frac{\eta_0}{\mu} G$. On a posé de plus :

$$\Theta_D = \frac{\eta_1 + 2{,}5\, \eta_0}{\mu} \tag{23}$$

En posant maintenant $\Phi = \frac{\pi}{4} + \varphi$ et en supposant $\delta = \delta_h$, on vérifie que l'équilibre hydrodynamique $\left(\frac{d\Phi}{dt} = 0 \right)$ a lieu, conformément à un résultat connu (1), pour :

$$\varphi = \tfrac{1}{2}\, G\, \Theta_D \tag{24}$$

En désignant par φ_h cette valeur, et en posant $\varphi = \varphi_h + \varphi_1$ on voit que pour φ_1 petit et $\delta = \delta_h$:

$$\frac{d\Phi}{dt} = - \frac{\varphi_1}{\Theta_D} \tag{25}$$

C'est bien le résultat trouvé antérieurement pour une particule ayant subi sans changement de forme un bond angulaire petit à partir de sa position d'équilibre hydrodynamique.

Les équations de l'équilibre élastique pour les composantes F_{11} et F_{33} fournissent l'expression de $\frac{d\delta}{dt}$:

$$\frac{d\delta}{dt} = - \frac{1}{\Theta_D} (\delta + \delta_h \sin 2\Phi) \tag{26}$$

Pour $\Phi = -\frac{\pi}{4}$ et $\delta = \delta_h$ (position d'équilibre hydrodynamique) on trouve bien $\frac{d\delta}{dt} = 0$. Pour $G = 0$, c'est-à-dire $\delta_h = 0$ il vient :

$$\frac{d\delta}{dt} = - \frac{\delta}{\Theta_D} \tag{27}$$

ce qui montre que Θ_D est le temps de relaxation de déformation pour la particule [cf. équation (6)].

Les équations (22) et (26) constituent la solution du problème posé dans ce paragraphe.

II. — *Représentation d'une déformation linéaire plane par un vecteur.*

Dans l'étude de la déformation brownienne d'une sphère élastique on supposera, en se limitant au problème plan, que la section elliptique ($\mathcal{E}$) subit une suite de déformations linéaires coplanaires. Les axes principaux et la grandeur de ces déformations sont distribuées selon les lois du hasard, et de façon indépendante.

On supposera tout d'abord que la déformation totale de la sphère reste constamment petite. A l'instant initial l'ellipse ($\mathcal{E}$) est caractérisée par l'angle θ_1 que fait son grand axe avec un axe de référence quelconque x, et par la déformation δ_1 [cf. équations (12)].

Supposons maintenant que cette ellipse subisse une déformation infiniment petite du type :

$$\begin{cases} x' = x\, (1 + \partial) \\ y' = y\, (1 - \partial) \end{cases} \tag{28}$$

Les axes X, Y, qui sont les axes principaux de cette déformation font un angle θ avec les axes de références x, y. En première approximation, la déformation (28) ne modifie pas la surface de l'ellipse ($\mathcal{E}$), de sorte que après la déformation, l'ellipse ($\mathcal{E}$) est encore représentée par des équations du type (12), avec une déformation δ_2 et un angle θ_2.

Le problème consiste à déduire δ_2 et θ_2 de δ_1 et θ_1, ∂ et θ par les règles d'addition des tenseurs. Il se trouve que dans le cas actuel on peut se ramener à des additions de vecteurs par le procédé suivant : on introduira un point P de coordonnées polaires (δ, 2 θ). La donnée du point P définit entièrement l'ellipse ($\mathcal{E}$), aussi l'appellera-t-on point représentatif de l'ellipse ($\mathcal{E}$). On introduira de plus un vecteur $\vec{V}$ (∂, 2 θ). Ce sera de la même façon le vecteur représentatif de la déformation (28). On montrera maintenant que :

$$\vec{P_2} = \vec{P_1} + \vec{V} \tag{29}$$

Il suffit pour cela d'écrire la transformation (12) dans le système (x, y). On a :

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 + \delta_1 (x \cos 2\theta_1 + y \sin 2\theta_1) \\ y_1 &= y_0 + \delta_1 (x \sin 2\theta_1 - y \cos 2\theta_1) \end{aligned} \tag{30}$$

où (x_0, y_0) sont les coordonnées d'un point M_0 du cercle de centre O et de rayon a_0. On a encore :

$$\begin{cases} x_1 = x_0 + \vec{M_0} \cdot \vec{P_1} \\ y_1 = y_0 + \vec{M_0} \cdot \vec{P'_1} \end{cases} \tag{31}$$

où $\vec{P'_1}$ est un vecteur associé à $\vec{P_1}$ qui se déduit de $\vec{P_1}$ par une rotation de $\pi/2$. De même la transformation (28) peut s'écrire :

$$\begin{cases} x' = x + \vec{M} \cdot \vec{V} \\ y' = y + \vec{M} \cdot \vec{V'} \end{cases} \tag{32}$$

$\vec{M}$ est le vecteur (x. y) ; le vecteur $\vec{V'}$ est obtenu à partir du vecteur $\vec{V}$ par une rotation de $\pi/2$.

D'après (32) on peut écrire, après la transformation (28) :

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 + \vec{M_1} \cdot \vec{V} \\ y_2 &= y_1 + \vec{M_1} \cdot \vec{V} \end{aligned} \tag{33}$$

Mais en négligeant des termes du 2e ordre, on peut remplacer $\vec{M_1}$ par $\vec{M_0}$ de sorte que :

$$\begin{aligned} x_2 &= x_0 + \vec{M_0} (\vec{P_1} + \vec{V}) \\ y_2 &= y_0 + \vec{M_0} (\vec{P_1'} + \vec{V'}) \end{aligned} \tag{34}$$

ce qui établit la relation (29).

En résumé, on peut représenter l'état de la particule déformée par un point P qui subit dans son plan une suite de bonds $\vec{V_n} = \vec{P_n P_{n+1}}$ dont chacun représente de façon simple la déformation subie par la particule dans le passage de l'état P_n à l'état P_{n+1} (voir fig. 2). La définition de vecteur $\vec{V_n}$ montre en outre que dans une déformation brownienne la longueur de ce vecteur est indépendante de sa direction. On a donc ramené de la sorte l'étude de la déformation brownienne à celle de la divagation d'un point dans un plan.

On peut montrer maintenant que ce mode de représentation est encore valable si la déformation totale de la molécule ne reste pas infiniment petite. Supposons donc que δ_1 soit fini, δ étant toujours infiniment petit.

Rapportons toutes les déformations aux axes de l'ellipse ($\mathcal{E}$) avant la déformation (28). La déformation δ_1 est représentée par le tenseur.

$$(\delta_1) = \begin{pmatrix} \delta_1 & 0 \\ 0 & -\delta_1 \end{pmatrix} \tag{35}$$

La déformation ∂ est représentée sur les mêmes axes par le tenseur :

$$(\partial) = \begin{pmatrix} \partial \cos 2\varepsilon & \partial \sin 2\varepsilon \\ \partial \sin 2\varepsilon & -\partial \cos 2\varepsilon \end{pmatrix} \tag{36}$$

où l'on a posé $\varepsilon = \theta - \theta_1$.

Du fait que la déformation δ_1 est finie, les coefficients de la déformation résultante ne sont pas simplement la somme des coefficients des deux déformations. On a :

$$(\delta_2) = \begin{pmatrix} \delta_1 + \partial \cos 2\varepsilon \, (1 + \delta_1) & \partial \sin 2\varepsilon \, (1 - \delta_1) \\ \partial \sin 2\varepsilon \, (1 + \delta_1) & -\delta_1 - \partial \cos 2\varepsilon \, (1 - \delta_1) \end{pmatrix} \tag{37}$$

ou encore :

$$(\delta_2) = (\delta_1) + (\partial) + \begin{pmatrix} \delta_1 \partial \cos 2\varepsilon & 0 \\ 0 & \delta_1 \partial \cos 2\varepsilon \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\delta_1 \partial \sin 2\varepsilon \\ \delta_1 \partial \sin 2\varepsilon & 0 \end{pmatrix} \tag{38}$$

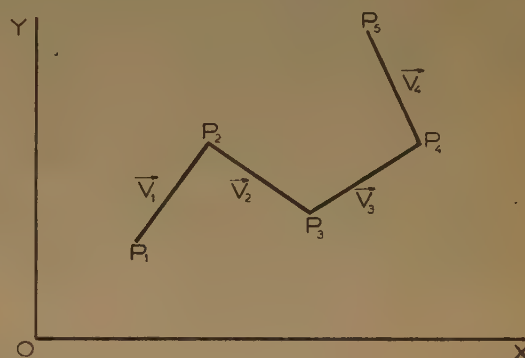


Fig. 2. — Représentation d'une succession de déformations browniennes par une succession de vecteurs.

La figure 3 représente en P'_2 la position qu'aurait le point P_2 si la déformation δ_1 était infiniment petite. On a $P'_2 Q = Q P_2 = \delta_1 \partial$. La droite $P_1 P_2$ fait avec la droite $P_1 P'_2$ un angle γ tel que

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{1 + \delta_1}{\delta_1} \tag{39}$$

On voit que cet angle ne dépend ni de ε ni de ∂. Il en résulte que le point représentatif effectue ici encore des bonds pour lesquels la longueur est indépendante de la direction. De plus si les bonds $P_1 P'_2$ se produisent avec une probabilité égale dans toutes les directions du plan il en va de même pour les bonds $P_1 P_2$.

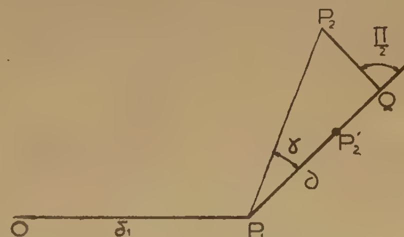


Fig. 3. — Représentation d'une déformation brownienne finie

Dans la théorie de la déformation brownienne les ∂ sont tous infiniment petits. Mais les propriétés que l'on vient d'énoncer restent vraies, même si ∂ est fini.

III. — *Théorie de la déformation brownienne.*

On considère maintenant une solution monodispersée infiniment diluée de sphères élastiques. On connaîtra dans une large mesure les propriétés de cette solution si l'on sait calculer la fonction de répartition du point représentatif P dans le plan de l'écoulement. L'axe de référence sera la droite X_1 de la figure 1. Les coordonnées polaires du point P sont donc $(\delta, 2\varphi)$. On posera $\alpha = 2\varphi$, et l'on cherchera d'abord la fonction de répartition $\rho(\delta, \alpha)$ du point P, pour lequel on peut écrire directement une équation de diffusion à partir des considérations du paragraphe précédent. Pour le calcul des propriétés optiques du milieu il est ensuite avantageux de passer par l'intermédiaire de la fonction de répartition $\rho'(\delta, \varphi)$ du point P' (δ,φ), fonction qui se déduit instantanément de la précédente.

Dans ces conditions, si l'on admet que les déformations browniennes ont lieu à probabilité égale dans toutes les directions du plan, on peut appliquer au point P le raisonnement d'EINSTEIN [8] qui lie le courant de diffusion au gradient de la densité de probabilité de présence. La déformation brownienne produit un courant de diffusion.

$$\vec{C}_D = -\mathcal{D}\ \vec{\text{grad}}\ \rho \qquad (40)$$

où $\mathcal{D}$ est un coefficient de diffusion qu'on peut appeler coefficient de diffusion de déformation.

Au courant de diffusion de déformation s'ajoute celui que produit la rotation brownienne. En écrivant alors que la densité de probabilité de présence du point P est conservative on obtient l'équation de diffusion suivante :

$$\mathcal{D}\,\Delta\rho + 4\,D\,\frac{\partial^2\rho}{\partial\alpha^2} + \text{div}\,\vec{c} = \frac{\partial\rho}{\partial t} \qquad (41)$$

où Δ représente le Laplacien, D le coefficient de diffusion de rotation et $\vec{c}$ le courant de convection macroscopique.

On peut obtenir directement la fonction de répartition en l'absence de champ extérieur en appliquant les résultats de la mécanique statistique. Chaque configuration de la molécule dépend ici de deux paramètres. En écrivant que l'énergie potentielle moyenne par degré de liberté est $kT/2$ on trouve :

$$\rho_0 = \frac{2}{\pi\delta_0^2}\exp(-\delta^2/\delta_0^2) \qquad (42)$$

où δ_0^2 représente le carré moyen de δ. On a de plus :

$$\delta_0^2 = \frac{kT}{2\,v\mu} \qquad (43)$$

où v représente le volume de la particule et μ son élasticité.

En l'absence de champ extérieur le courant de convection est dû seulement aux tensions élastiques dans la molécule déformée. Ce courant se déduit immédiatement de l'équation (27). On constate alors que la fonction de répartition (42) satisfait bien à l'équation (41) pourvu que l'on pose :

$$\mathcal{D} = \frac{1}{2}\,\frac{\delta_0^2}{\Theta_D} \qquad (44)$$

c'est l'expression du coefficient de diffusion de déformation.

Pour étudier maintenant l'effet MAXWELL présenté par le milieu, il convient de calculer le courant de convection $\vec{c}$ dans un écoulement à gradient constant. L'expression de ce courant de convection résulte immédiatement des relations (22) et (26). La fonction de distribution ρ satisfait à l'état de régime $\left(\frac{d\rho}{dt} = 0\right)$ à l'équation suivante :

$$\mathcal{D}\Delta\rho + 4\,D\,\frac{\partial^2\rho}{\partial\alpha^2} + 2\,\rho\left(\frac{1}{\Theta_D} + G\,\delta\cos\alpha\right) + \frac{1}{\Theta_D}\,\frac{\partial\rho}{\partial\delta}\,(\delta - \delta_h\cos\alpha) - \frac{\partial\rho}{\partial\alpha}\left[G - \sin\alpha\left(2\,G\,\delta + \frac{1}{\Theta_D}\,\frac{\delta_h}{\delta}\right)\right] = 0 \qquad (45)$$

On résout cette équation en développant ρ selon les puissances croissantes de G. On a :

$$\rho = \rho_0\left[1 + 2\,G\,\delta\cos\alpha\,\frac{R\,\Theta_D}{1 + 4\,D\,\Theta_D} + \dots\right] \qquad (46)$$

avec :

$$R = 1 + \frac{5}{4}\,\frac{\eta_0}{\mu\delta_0^2\,\Theta_D} \qquad (47)$$

ρ_0 étant fourni par l'équation (42).

Nous n'écrirons pas les termes suivants du développement qui deviennent encombrants et nous donnerons simplement les résultats du calcul.

Pour G petit, les lignes neutres du milieu en écoulement font avec l'axe X_1, un angle χ tel que :

$$\chi = \frac{G}{2}\,\frac{\Theta_D}{1 + 4\,D\,\Theta_D} \qquad (48)$$

Si l'on se souvient que pour une solution d'ellipsoïdes dont les axes restent dans un plan le temps d'établissement Θ_0 du phénomène d'orientation est :

$$\Theta_0 = \frac{1}{4\,D} \qquad (49)$$

on voit que la formule (48) s'écrit encore :

$$\text{tg}\alpha = \frac{\chi}{G} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\frac{1}{\Theta_0} + \frac{1}{\Theta_D}} \qquad (50)$$

La comparaison avec la formule (10) montre que le temps de relaxation Θ du phénomène est tel que :

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_0} + \frac{1}{\Theta_D} \qquad (51)$$

C'est un résultat que l'on peut obtenir directement à partir de l'équation de diffusion, en l'absence de champ hydrodynamique. De façon plus précise on supposera que, l'état de régime étant atteint [ρ étant par conséquent donné par l'équation (46)], on fait subitement $G = 0$ au temps $t = t_0$. Pour $t > t_0$ on posera :

$$\rho = \rho_0\,(1 + \rho_1) \qquad (52)$$

Pour $t = t_0$ la partie principale de ρ_1 est, d'après (46) :

$$(\rho_1)_{t=0} = 2\,G\,\delta\cos\alpha\,\frac{R\,\Theta_D}{1 + 4\,D\,\Theta_D} \qquad (53)$$

Pour $t = \infty$, ρ_1 est nul. On va rechercher comment ρ_1 décroît avec le temps pour $t > t_0$. Il suffit de substituer (52) dans l'équation de diffusion où l'on a fait $G = 0$, pour voir en tenant compte de (53) que :

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = -\rho_1\left(\frac{1}{\Theta_0} + \frac{1}{\Theta_D}\right) \qquad (54)$$

ce qui établit la relation (51) de façon directe.

La formule (10) permet donc d'expliciter la valeur de $\mathrm{tg}\alpha$ sans connaître les termes en G^2 dans le développement de la fonction ρ.

On peut enfin dans la formule (50) expliciter Θ_0 et Θ_0 en fonction des coefficients moléculaires. On obtient :

$$\frac{\mu}{\eta_1}\ \mathrm{tg}\alpha = \frac{1}{2}\ \frac{1 + \frac{5}{2}\,(\eta_0/\eta_1)}{1 + \frac{4}{3}\,(\eta_0/\eta_1)/\delta_0^2\left[1 + \frac{5}{2}\,(\eta_0/\eta_1)\right]} \qquad (55)$$

Les courbes représentatives ont été données en (2).

Si l'on calcule finalement la grandeur de la biréfringence on obtient l'expression suivante de la biréfringence spécifique $[\Delta n] = (\Delta n/c)_{c \to 0}$

$$[\Delta n] = \frac{G\eta_0\,\mathcal{F}}{\mu}\left(\frac{\eta_0/\eta_1 + \frac{4}{5}\,\delta_0^2}{\eta_0/\eta_1 + \frac{4}{3}\,\delta_0^2}\right) \qquad (56)$$

avec l'expression suivante du facteur optique $\mathcal{F}$

$$\mathcal{F} = \frac{1}{n_0}\left[5\,\alpha + 2\left(\frac{\partial n}{n}\right)^2\right] \qquad (57)$$

où n_0 est l'indice de réfraction du solvant, α et ∂n des coefficients optiques caractéristiques de la particule qui ont la même signification qu'en (1) (*).

Pour une solution de sphère macroscopique ($\partial_0 = 0$) la formule (56) se réduit à la suivante :

$$[\Delta n] = \frac{G\,\eta_0}{\mu n_0}\left[5\,\alpha + 2\left(\frac{\partial n}{n}\right)^2\right] \qquad (58)$$

(*) Dans la publication (1) l'expression du facteur optique contenait des erreurs de détail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Cerf. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, 59.
(2) R. Cerf. — *C. R. Acad. Sci.* (1952), **235**, 876 et 1394 *J. Polymer Sci.* XII (1954), 35.
(3) R. Cerf. — *C. R. Acad. Sci.* (1954), **238**, 1403.
(4) A. Peterlin. — *Z. Physik* (1938), **111**, 233.
(5) A. Pertelin et H. A. Stuart. — *Z. Physik* (1939), **112**, **1**.
(6) R. Cerf. — *J. de Phys.* (1954), **15**, 145.
(7) G. B. Jeffery. — *Proc. Roy. Soc.* (1922), A, **102**, **161**.
(8) A. Einstein. — *Ann. der Physik* (1906), **19**, **289**.

CINÉTIQUE DE LA DÉSHYDRATATION DE QUELQUES SILICATES

par G. SABATIER

(Laboratoire de Minéralogie, Sorbonne)

Manuscrit reçu le 28-10-54

SOMMAIRE

On étudie d'abord la cinétique de la dissociation, à température constante, des quatre silicates hydratés suivants :

Talc	$Si_4O_{10}(OH)_2Mg_3$
Pyrophyllite	$Si_4O_{10}(OH)_2Al_2$
Kaolinite	$Si_4O_{10}(OH)_8Al_4$
Muscovite	$(Si_3Al)O_{10}(OH)_2Al_2K$

On montre que la dissociation obéit à des lois qui dépendent des transformations structurales accompagnant le départ de l'eau, et on donne la valeur des énergies d'activation.

Ces résultats sont ensuite appliqués au calcul des courbes de dissociation enregistrées à la thermobalance, avec une vitesse de chauffage constante, c'est-à-dire dans des conditions réalisées fréquemment en pratique. Les résultats de ce calcul témoignent d'un bon accord avec les données expérimentales.

Introduction.

Lorsqu'on chauffe un silicate hydraté, on constate qu'il existe un domaine de température, souvent étroit, où se produit la dissociation. En deçà, le silicate est pratiquement stable ; au-delà, la vitesse de la dissociation est si grande que la déshydratation est quasi instantanée. Ce domaine peut être fixé à l'aide des diverses méthodes d'analyse thermique, dont on sait l'importance pour la détermination des minéraux et l'étude de nombreux systèmes chimiques.

Si les « températures de dissociation » ainsi mesurées ont un grand intérêt pratique, elles ne sont pas clairement définies : elles varient, pour un même échantillon, selon la méthode employée pour les mesurer, et elles dépendent même des conditions dans lesquelles sont conduits les essais, par exemple de la vitesse du chauffage.

Nous avons repris, dans ce travail, l'étude de la dissociation des silicates hydratés suivants :

Talc	$Si_4O_{10}(OH)_2Mg_3$
Pyrophyllite	$Si_4O_{10}(OH)_2Al_2$
Kaolinite........	$Si_4O_{10}(OH)_8Al_4$
Muscovite	$Si_3Al\ O_{10}(OH)_2Al_2K$

en vue de substituer à la notion vague de « température de dissociation » des paramètres précis déduits de l'analyse de la cinétique de la dissociation.

Méthodes d'étude.

Toutes les expériences ont été faites à l'aide d'une thermobalance de Chevenard ; cet appareil permet d'enregistrer en fonction du temps, le poids de l'échantillon porté à haute température, et, par suite, de suivre la marche de la dissociation.

Des essais ont d'abord été faits à température constante. Les résultats obtenus nous ont ensuite permis d'interpréter les expériences faites à température croissante, d'un usage plus courant dans les recherches chimiques et minéralogiques.

La dissociation est étudiée dans l'air, dont un léger courant parcourt le four pour éliminer l'eau résultant de la dissociation. La vitesse du courant d'air et son degré hygrométrique, variables d'un jour à l'autre n'influent pas d'une façon sensible sur les phénomènes.

Le mica muscovite est préparé en lames de 1 cm environ de côté, et de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur ; la pyrophyllite et le talc forment une poudre de cristaux de l'ordre du millimètre ; la kaolinite est étudiée dans son état naturel, c'est-à-dire sous forme d'une poudre cristalline très fine (cristallites inférieurs au micron).

Chaque essai porte environ sur 1 gramme de matière, placée dans un petit creuset dont le diamètre et la hauteur ont 20 millimètres. La masse de substance soumise à l'essai influe sur la vitesse de la déshydratation dans le cas de poudres très fines comme la kaolinite ; la diffusion de la vapeur d'eau hors de la poudre peut alors jouer le rôle de facteur limitant la vitesse de la déshydratation ; à la condition de réduire dans ce cas les prises d'essai à environ 100 mg, on peut rendre négligeable cet effet en regard de l'importance des autres facteurs, notamment de la température.

Essais à température constante.

L'échantillon est brusquement porté à la température θ. Au bout d'un temps t, il a perdu une quantité d'eau q ; en fin de dissociation, il aurait perdu Q.

Le degré d'avancement de la réaction $r = q/Q$ est directement donné par l'enregistrement du poids à la thermobalance.

L'analyse des enregistrements montre que, pour chaque échantillon, les courbes $r = f(t)$, correspondant à diverses températures, peuvent se déduire les unes des autres par un simple changement de l'échelle des temps. La figure 1 montre, par exemple, la courbe enregistrée pour la kaolinite à 481° C ; on a porté sur le même graphique quatre points (pour $r = 0.20 - 0.40 - 0.60 - 0.80$) des courbes obtenues à 428° et 504° C. Par une modification convenable de l'échelle des temps, on voit que ces points peuvent être alignés sur la courbe enregistrée à 481° C.

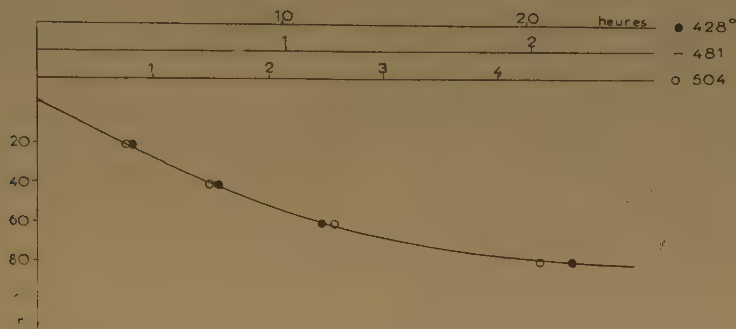


Fig. 1. — Courbes de dissociation de la kaolinite à 481°, 428° C (échelle en heures) et à 504° C (échelle en 1/4 d'heure).

L'intérêt de cette remarque tient à ce qu'elle rend possible une étude indépendante de la forme des courbes de dissociation (enregistrées à une température quelconque), et de l'influence de la température.

a) *Forme des courbes de dissociation.* — On trouvera dans le tableau ci-dessous les valeurs de r en fonction de t pour les silicates étudiés, et pour des températures choisies de sorte que, pour chacun d'eux, le degré d'avancement de la réaction soit égal à 0.50 au bout d'une heure.

On remarque que les fonctions relatives au talc et à la kaolinite sont très voisines, du moins jusqu'à $r = 0.80$; elles diffèrent nettement des précédentes pour la muscovite et la pyrophyllite.

Ce résultat trouve sans doute son explication dans le fait qu'au point de vue structural la dissociation de ces deux groupes de silicates est très différente. Pour le talc et la kaolinite, la déshydratation s'accompagne de la destruction du réseau cristallin ; la dissociation s'effectue donc par place, indépendamment de ce qui se produit aux points voisins ; pour la muscovite et la pyrophyllite, le réseau cristallin n'est pas détruit, mais seulement un peu déformé, et la dissociation peut être assimilée à une sorte de diffusion des molécules d'eau hors du cristal.

Si cette interprétation est exacte, on doit s'attendre à ce que la cinétique de la dissociation du talc et de la pyrophyllite s'apparente à la cinétique d'une

TABLEAU I

Degré d'avancement de la dissociation en fonction du temps (heure)

	Kaolinite	Talc	Pyrophyllite	Muscovite
	$\theta = 480°$	$\theta = 935°$	$\theta = 644°$	$\theta = 755°$
r	t	t	t	t
0.10	0.16	0.18	0.03	0.09
0.20	0.35	0.39	0.12	0.22
0.30	0.55	0.58	0.27	0.40
0.40	0.76	0.80	0.53	0.67
0.50	1.00	1.00	1.00	1.00
0.60	1.28	1.30	1.95	1.55
0.70	1.70	1.63	3.42	2.42
0.80	2.41	2.05	6.66	3.83
0.90	4.33	2.83	12.5	6.75

réaction du premier ordre : la vitesse de la dissociation doit être à chaque instant proportionnelle à la quantité d'eau non dissociée. C'est la loi des phénomènes qui, dans les corps solides, se produisent en un point indépendamment de ce qui se passe aux points voisins.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons employé les données du tableau I pour construire la figure 2, où sont portés en abscisse le temps, en ordonnée l'expression log (I — r). Pour une réaction du premier

ordre, les points doivent être alignés sur la droite D. On voit qu'il en est sensiblement ainsi pour la kaolinite et le talc, sauf toutefois pour les grandes valeurs de r, alors que les points correspondants au mica et à la pyrophyllite s'en écartent d'une façon marquée.

100° C. Les variations de K sont bien représentées par la fonction d'Arrhénius :

$$K = K_0 \exp. E/RT \quad \begin{cases} T & \text{température absolue} \\ R & \text{constante des gaz} \\ E & \text{énergies d'activation} \end{cases} \qquad (1)$$

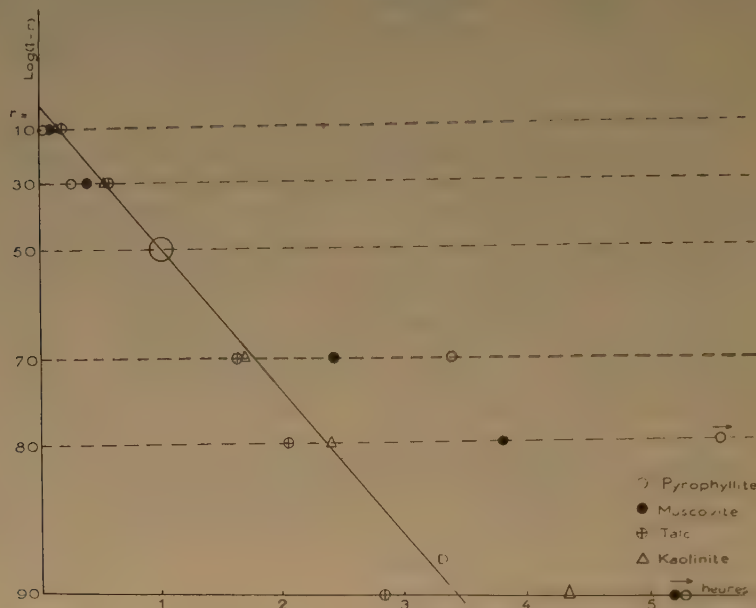


Fig. 2. — Graphique log (I — r), temps. Dans le cas d'une réaction du premier ordre, les points expérimentaux doivent se trouver sur la droite D.

b) *Influence de la température.* — Lorsque la dissociation se produit à des températures différentes de celles figurant au tableau I, on doit multiplier les temps indiqués par un coefficient K, fonction de la température (changement de l'échelle des temps) :

Tableau II

Coefficient par lequel on doit multiplier les temps du tableau I en fonction de la température

Kaolinite		Talc		Pyrophyllite		Muscovite	
θ	K	θ	K	θ	K	θ	K
428°C	8.88	870°C	9.78	607°C	2.95	730°C	3.84
442°C	4.45	900°C	3.50	642°C	1.13	743°C	1.60
481°C	0.90	934°C	0.94	680°C	0.32	780°C	0.33
504°C	0.42	960°C	0.46	720°C	0.11	793°C	0.17
						815°C	0.066
E = 44 Kcal		95 Kcal		50 Kcal		94 Kcal	

On voit que la vitesse de la dissociation s'accroît considérablement avec la température, puisqu'elle peut être presque centuplée pour une élévation de

Les énergies d'activation ainsi définies sont très élevées comme on peut le voir sur le tableau II. Elles ne semblent pas influencées par le mécanisme structural de la dissociation : on trouve la même valeur pour le talc où la déshydratation s'accompagne de la destruction du réseau cristallin, et pour la muscovite où elle s'apparente à une diffusion. Pour autant qu'on puisse tirer de conclusions générales des cas étudiés, elles semblent d'autant plus élevées que les « températures de dissociation » sont plus hautes.

On peut également représenter les variations de K en fonction de la température par une simple exponentielle :

$$K = k_0 \exp. - a\theta \qquad (2)$$

Dans le domaine de températures où la vitesse de dissociation conserve une valeur convenable pour pouvoir être mesurée, cette fonction représente aussi bien que la relation d'Arrhénius les variations de K. On le voit sur la figure 3 où on a représenté les valeurs de log K, pour le talc, en fonction d'une part de I/T, d'autre part de θ. Dans les deux cas, les

points sont sur une droite. Cette fonction est particulièrement commode pour les calculs que nous ferons dans le paragraphe suivant.

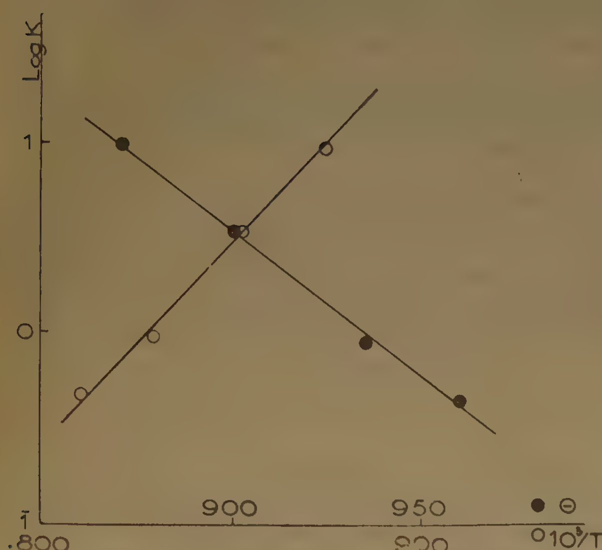


Fig. 3. — Variation du coefficient K en fonction de la température (°C) et de l'inverse de la température absolue.

Essais à température croissant avec le temps.

Lorsqu'on étudie par analyse thermique un corps susceptible de dissociation, on n'opère pas à température constante, mais en général à température croissante, et le plus souvent selon une loi linéaire.

Dans ces conditions, la vitesse de la dissociation ne peut être déduite, par le seul raisonnement, des résultats établis pour les essais faits à température constante. Nous essaierons toutefois de faire ce calcul en nous aidant d'une hypothèse simple : soit θ^o la température de l'échantillon et r^o le degré d'avancement de la dissociation à un certain instant, au cours d'un essai à température croissante ; nous admettrons que la vitesse de la dissociation dr/dt est alors la même que dans une expérience à la température constante θ^o au moment où le degré d'avancement de la dissociation atteint la même valeur r^o.

Pour un silicate donné, le tableau I nous fournit, pour une certaine température, la relation liant t à r, que nous écrirons :

$$t = \varphi(\tau) \qquad (3)$$

pour une autre température, nous aurions d'après (2) :

$$t = K\ \varphi(\tau) = k_0\ .\ \exp.\ —\ a\theta\ .\ \varphi(\tau) \qquad (4)$$

A température constante, la vitesse de dissociation est obtenue en différentiant la relation précédente :

$$dt = k_0\ .\ \exp.\ —\ a\theta\ .\ \varphi'(\tau)\ d\tau \qquad (5)$$

En vertu de notre hypothèse, la même relation lie dr et dt dans un essai à température croissante. Supposons que la vitesse de chauffage soit constante et égale à v, on a :

$$\theta = v\ .\ t \qquad (6)$$

d'où finalement :

$$dt = k_0\ .\ \exp.\ —\ avt\ .\ \varphi'(\tau)\ d\tau \qquad (7)$$

Intégrons, il vient :

$$\left[\frac{1}{k_0\ aV}\ .\ \exp.\ avt\right]_0^t = \left[\tau(\tau)\right]_0^\tau \qquad (8)$$

Pour $r = 0$, $t = \varphi(r) = 0$, d'où :

$$\frac{1}{k_0\ aV}\ (\exp\ avt\ —\ 1 = \varphi(\tau) \qquad (9)$$

que l'on peut encore écrire :

$$\exp\ avt = k_0\ av\ \varphi(\tau) + 1 \qquad (10)$$

L'application numérique de cette formule montre qu'en pratique le terme $k_0 aV\varphi(\tau)$ est toujours très grand vis-à-vis de l'unité, même pour de très petites valeurs de r ; on peut donc écrire :

$$\exp.\ avt \simeq k_0\ av\ \varphi(\tau) \qquad (11)$$

ou finalement :

$$vt = \theta = \frac{1}{a}\left[\log e\ k_0\ a + \log e\ v + \log_e\ \varphi(\tau)\right] \qquad (12)$$

Cette relation permet de calculer les courbes de dissociation dans le cas d'un chauffage à vitesse constante, uniquement à l'aide des données fournies par les expériences à température constante. Dans la figure 4, on a reproduit la courbe de dissociation de la pyrophyllite, enregistrée à une vitesse de

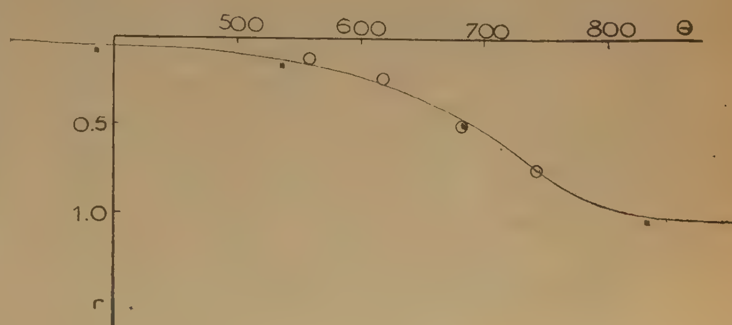


Fig. 4. — Courbe de dissociation de la pyrophyllite enregistrée avec une vitesse de chauffage de 300°C/heure, et points calculés de cette courbe à l'aide de la relation (12).

chauffage de 300° C/heure, et quelques points de cette courbe calculés à partie de la formule (12). On voit que l'accord est satisfaisant et qu'il justifie l'hypothèse ayant servi de point de départ au calcul.

D'après la forme de la relation (12), lorsque la vitesse de chauffage v diminue, les courbes de dissociation se décalent, sans déformation, vers les basses

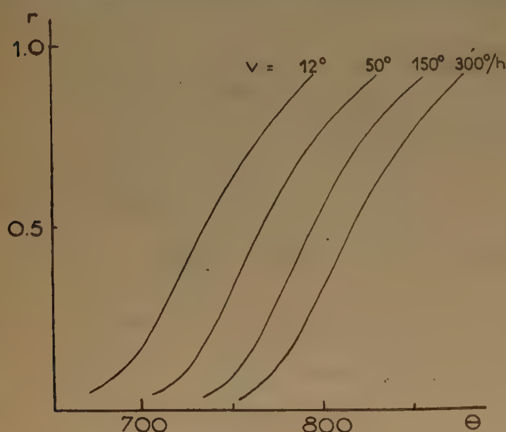


Fig. 5. — Courbes de dissociation du mica muscovite enregistrées sous diverses vitesses de chauffage.

températures. C'est bien ce que montre l'expérience, comme on peut le voir sur la figure 5 où sont reproduites les courbes de dissociation du mica muscovite enregistrées à diverses vitesses de chauffage.

Conclusion.

Ce travail a permis d'établir les points suivants :

1. Pour un silicate donné, les résultats obtenus au cours d'expériences faites à une certaine température peuvent être déduits de ceux obtenus à une autre température, par un simple changement de l'échelle des temps.

2. Dans le cas où la dissociation détruit le réseau cristallin, sa cinétique s'apparente à la cinétique d'une réaction du premier ordre.

3. Les coefficients de température de la dissociation suivent la loi d'Arrhénius ; les énergies d'activation varient de 40 à 100 Kcal.

4. Les courbes de dissociation enregistrées à température linéairement croissante avec le temps, peuvent être calculées à partir des données obtenues au cours des essais faits à température constante. Elles se trouvent donc reliées à des paramètres ayant une signification physique simple.

Note ajoutée à la correction des épreuves.

Depuis la rédaction de ce travail, nous avons eu connaissance des recherches de MM. Eyraud et Goton sur la cinétique de la dissociation thermique de l'hydragillite et la boehmite (ce journal T 51, n° 9, 1954). Ces auteurs ont montré l'effet inhibiteur très considérable exercé par la vapeur d'eau sur la dissociation.

On doit s'attendre à ce qu'un tel effet se manifeste également dans le cas des silicates étudiés ici. On ne peut donc considérer les résultats de ce travail que comme une première analyse, les conditions expérimentales étant voisines de celles employées habituellement en thermogravimétrie, notamment dans l'étude des minéraux, mais étant probablement éloignées de celles où on se trouve en présence d'un phénomène de dissociation pur.

LA FLOCULATION DES COLLOIDES PAR DES MÉLANGES D'ÉLECTROLYTES

Interprétation de l' « antagonisme ionique ».

par Y. DOUCET et Mme G. WATELLE
(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences Dijon)

Manuscrit reçu le 6-7-54

SOMMAIRE

Soit c_1 et c_2, en moles par litre, les valeurs caractéristiques de floculation de 2 électrolytes vis-à-vis d'un sol, c'_1 et c'_2 leurs concentrations au sein d'un mélange provoquant, dans des conditions identiques, la floculation du sol. L'expérience montre que la relation $\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2} = 1$ est satisfaite seulement lorsque les ions floculants sont de même valence. Sinon, il y a apparition du phénomène dit « d'antagonisme ionique ». Les diverses tentatives d'explication qui en ont été données sont difficilement généralisables. Le présent travail montre que si l'on considère, non plus les concentrations des ions floculants mais leurs activités, la relation $\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2} = 1$ est toujours satisfaite lorsque les électrolytes sont complètement dissociés. La vérification expérimentale est donnée par l'étude de l'action des mélanges de divers électrolytes sur des sols de sulfure d'arsenic.

Introduction.

Lorsqu'on provoque la floculation d'un sol par un mélange de deux électrolytes dont on a préalablement déterminé les valeurs caractéristiques de floculation, on peut penser *a priori*, que la participation au phénomène de chaque espèce d'ions coagulants pourra s'exprimer par le rapport de la concentration c'_i de cet ion dans le mélange (exprimée par exemple en mole/litre), à sa concentration floculante individuelle c_i. En général, il n'en est pas ainsi.

De l'ensemble des recherches effectuées dans ce domaine on peut dégager la conclusion suivante : lorsque les ions coagulants sont de même valence il y a en général additivité de leur pouvoir floculant individuel. On a dans ce cas :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} = 1,$$

Au contraire, une non additivité plus ou moins marquée et exprimée par la relation :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} \neq 1$$

caractérise l'action floculante d'un mélange dans lequel les ions coagulants sont de valences différentes. On interprète cette dernière relation en admettant l'existence d'un « antagonisme ionique » bien que ce terme devrait plutôt être réservé au cas où l'antagonisme est réel :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} > 1,$$

par opposition au cas où l'on observe le phénomène inverse :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} < 1$$

Historique.

Nous allons d'abord envisager le premier cas pour lequel les concentrations des électrolytes du mélange, nécessaires pour provoquer la floculation du sol, sont supérieures à celles prévues.

Le phénomène, signalé pour la première fois par LINDER et PICTON (1), a fait l'objet de nombreuses recherches dont nous donnerons un bref aperçu en examinant les principales interprétations qui ont été proposées.

Pour FREUNDLICH (2) et SCHOLZ (3) qui avaient observé un antagonisme marqué entre les ions Li^+ et Mg^{++} agissant sur un sol de soufre préparé suivant la méthode de ODEN, le phénomène est dû surtout à l'hydratation de la micelle. L'antagonisme entre les cations mono- et bivalents que divers auteurs ont constaté avec des sols de sulfure d'arsenic pourrait s'interpréter de la même manière, à condition d'admettre que les micelles de ce sol, souvent considérées comme anhydres, sont en réalité hydratées (4), (5). D'autre part, il résulte de l'hypothèse précédente que l'on ne doit pas observer d'antagonisme ionique avec des sols à micelles anhydres. Les expériences effectuées sur des sols de soufre de WEIMAR (6) et sur des sols de métaux précieux (6) (3) confirment cette prévision.

On voit que l'hypothèse de FREUNDLICH et SCHOLZ se trouve vérifiée par un certain nombre de résultats

expérimentaux, elle ne paraît pas toutefois avoir une portée générale. WEISER (7) constate en effet que certains sols, malgré la forte hydratation de leurs micelles, ne donnent pas lieu à des effets d'antagonisme ionique. Il en est ainsi par exemple du sol électropositif d'oxyde chromique traité par les mélanges : $KCl + K_2C_2O_4$ et $KCl + K_2SO_4$.

On peut aussi remarquer que FREUNDLICH et SCHOLZ ne fournissent aucune donnée quantitative reliant l'hydratation de la micelle à l'antagonisme ionique. Au sujet de cette hydratation DUCLAUX écrit : « Il est illusoire de vouloir fonder une théorie sur cette grandeur fantôme » (8).

Moins contreversée est la théorie de WEISER (9) (10), qui ne fait que développer la théorie énoncée antérieurement par FREUNDLICH et PAPE (11). Pour ces auteurs, la floculation doit être attribuée à une adsorption des ions coagulants par la micelle et résulte finalement de la neutralisation de la charge des ions stabilisateurs de la micelle. De plus, pour un sol donné, la masse ionique m adsorbée (exprimée en équivalent-gramme) lorsque la floculation se produit, doit être indépendante de la nature de l'électrolyte utilisé.

A titre d'exemple envisageons ce qui se passe avec un sol de sulfure d'arsenic dont les micelles sont chargées négativement. Faisons d'abord agir une solution ne renfermant qu'un seul électrolyte. Une partie des ions coagulants, ici les cations, va se fixer sur les micelles. Conformément aux lois de l'adsorption la quantité s fixée sera d'autant plus grande que la concentration γ de la solution sera elle-même plus forte. Pour une valeur bien déterminée c_i de la concentration à laquelle correspond la masse S de cations adsorbés, le sol floculera. Les isothermes d'adsorption $s = f(\gamma)$ relatives à divers électrolytes se placent dans l'ordre d'adsorbabilité des cations, celles des alcalins étant nettement en dessous de celles des alcalino-terreux. Les concentrations floculantes c_i correspondant toutes à la même quantité $s = S$ d'ions adsorbés doivent donc se placer dans un ordre inverse du précédent. C'est bien ce que fournit l'expérience : $c_{Ba} < c_K$ par exemple.

Envisageons maintenant des mélanges de deux électrolytes du type $KNO_3 + Ba(NO_3)_2$. Soit pour un mélange donné, s_1 la masse de Ba fixée sur les micelles, s_2 celle de K.

On peut présumer que, par suite de la fixation des ions Ba^{++} le pouvoir adsorbant de la micelle à l'égard des ions K^+ a diminué et réciproquement. Il en résulte que l'adsorption de chacun des constituants n'est plus régie par les courbes $s = f(\gamma)$ dont il a été question plus haut, mais par des courbes se plaçant en-dessous des précédentes. Lorsque la floculation se produit les masses ioniques adsorbées S_1 et $S_2 = S - S_1$ correspondront donc à des valeurs des concentrations de Ba^{++} et K^+ supérieures à celles que fourniraient les isothermes $s = f(\gamma)$. Dans ces conditions on observe un antagonisme vrai que traduit l'inégalité :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} > 1.$$

Pour vérifier sa théorie WEISER s'est efforcé de mesurer les masses ioniques fixées par les micelles (12). C'est là une opération délicate, si l'on considère que le dosage doit porter sur le liquide intermicellaire et que l'abaissement de concentration résultant de l'adsorption d'une partie des ions de la solution initiale est toujours très faible ; on se heurte en particulier à des difficultés quasi insurmontables dans le cas des alcalins.

WEISER a étudié des mélanges du type $Ba(NO_3)_2 + M\,NO_3$ (M désignant un alcalin) qu'il faisait agir sur un sol de sulfure d'arsenic. Il a pu mesurer directement avec une précision suffisante les quantités m_1 de Ba adsorbé lorsque la floculation se produit mais les résultats obtenus ne permettent pas, selon nous de conclure formellement à la validation de la théorie, les quantités m_2 d'ion M fixées étant simplement obtenues par le calcul ($m_1 = m - m_2$) en faisant intervenir la masse m supposée invariable *a priori*.

Au surplus la théorie précédente se trouve en défaut lorsqu'il s'agit d'interpréter les résultats obtenus avec des mélanges du type $KNO_3 + Li\,NO_3$ agissant sur un sol électronégatif, un sol de sulfure d'arsenic par exemple, et qui donnent des effets additifs c'est-à-dire :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} = 1$$

car bien que les ions K^+ et Li^+ aient des propriétés très voisines, on ne voit pas pour quelle raison l'adsorption de l'un des cations n'aurait pas une influence, si légère soit elle, sur l'adsorption de l'autre.

GHOSH et DHAR (13), MULKHERJEE et GHOSH (14), SEN (15) pensent que cette théorie ne doit pas faire intervenir uniquement l'adsorption des ions ayant un signe opposé à celui de la micelle, mais aussi, dans certains cas, celle des ions de même signe. C'est ainsi que les effets antagonistes observés sur un sol électronégatif de ferrocyanure de cuivre traité par des mélanges $KCl + K_4Fe(CN)_6$ seraient en partie, dus à l'influence des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ qui, fortement adsorbés par les micelles, augmenteraient la stabilité de celles-ci. Même en admettant que ce point de vue soit vérifié pour des mélanges d'élec-

trolytes ayant le même ion actif et des ions stabilisants différents, il n'aurait qu'une portée très limitée.

Le travail de KRUYT et VAN DER WILLIGEN (16) dont nous parlerons maintenant constitue un essai de synthèse des deux théories précédentes.

Ces auteurs, grâce à des mesures d'électrophorèse faites avec l'appareil de BURTON et par la méthode ultramicroscopique de KRUYT et VAN ARKEL, ont évalué directement la charge électrique de la micelle pour diverses concentrations de l'électrolyte ajouté. Les résultats obtenus avec des sols électronégatifs de sulfure de mercure et de sélénium montrent que, pour des sols à cations monovalents, la vitesse de cataphorèse commence par croître avec la concentration de l'électrolyte, passe ensuite par un maximum et décroît.

Aux faibles concentrations il faut donc conclure qu'une partie des anions est adsorbée par la micelle et exerce sur celle-ci une influence stabilisatrice. Cette augmentation de charge de la micelle pourrait expliquer les effets d'antagonisme observés lorsque l'électrolyte stabilisateur est mélangé à un électrolyte à cation bivalent.

Ici encore la théorie se trouve en défaut dans de nombreux cas. Comment expliquer par exemple que les mélanges $KOH + MgCl_2$ ne présentent pas d'antagonisme dans leur action sur un sol de sélénium ou sur un sol de platine, alors que manifestement, les ions OH^- exercent une influence stabilisatrice sur les micelles.

Les divers travaux que nous venons d'analyser se rapportent au cas où la non-additivité des effets des électrolytes sur le sol, dans le phénomène de floculation, se traduit par la relation :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} > 1$$

(antagonisme vrai.)

Il arrive plus rarement que l'on observe des effets inverses de l'antagonisme et qui sont caractérisés par la relation :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} < 1$$

tout se passant comme si le sol était sensibilisé par l'un au moins des électrolytes du mélange. Ces effets ont été notamment signalés pour des sols de sulfure d'arsenic, ou de bioxyde de manganèse, lorsque les cations des mélanges utilisés pour produire la floculation sont mono et tri ou tétravalents.

HAZEL (17) a tenté de donner une interprétation du phénomène. Selon cet auteur les ions monovalents dont les concentrations doivent être relativement fortes pour provoquer la floculation et qui ne subissent qu'une diminution insignifiante du fait de l'adsorption sur la micelle, produisent une compression notable de la couche double. Cette compression a pour effet de diminuer la stabilité de la micelle.

Nous ne signalerons que pour mémoire, les effets antagonistes qui ont été constatés sur les colloïdes des organismes vivants.

Les premiers travaux dans ce domaine paraissent remonter à RINGER (81) et à LOEB qui avaient remarqué que de petites quantités d'ions bivalents (Ca^{++} Zn^{++}) diminuaient l'action toxique des ions monovalents vis-à-vis de la cellule vivante.

Interprétation du phénomène à l'aide du concept d'activité.

1. Partie théorique.

Comme on vient de le voir, le phénomène d'antagonisme a suscité des explications diverses, difficilement généralisables, et limitées plutôt au domaine qualitatif. On peut en retenir l'influence de la charge des ions. Ceci suggère une action possible du potentiel de l'atmosphère ionique et par conséquent une utilisation de la théorie de DEBYE-HÜCKEL (19). Nous envisagerons uniquement le cas où la floculation est étroitement liée à une modification de l'atmosphère ionique. Lorsque le phénomène de floculation met en jeu des actions chimiques superficielles, entraînant une modification des produits de solubilité ou des combinaisons, il est bien certain que l'interprétation que nous allons donner n'est plus valable.

Soit a'_i l'activité d'un ion dans le mélange provoquant la floculation du sol, a_i l'activité de ce même ion lorsque seul il fait floculer le sol dans les mêmes conditions que précédemment. On peut considérer le rapport $\frac{a'_i}{a_i}$ comme susceptible de caractériser la participation de l'ion d'espèce i à la floculation. Il en résulte que la somme $\sum \frac{a'_i}{a_i}$ devrait être voisine de l'unité quelles que soient la nature et la

concentration des électrolytes dans le mélange.

Le coefficient d'activité f_i de la relation $a_i = f_i c_i$ a été calculé par la deuxième approximation de DEBYE-HÜCKEL.

$$\log f_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}}$$

formule dans laquelle les lettres ont leur signification habituelle.

Les solutions considérées ayant des forces ioniques voisines de 0,1 il est nécessaire de faire intervenir le rayon de l'ion. Nous avons pris conventionnellement les rayons cristallographiques a, ce qui fournit à 20° :

$$\sum \frac{a'_i}{a_i} = \sum \frac{c'_i}{c_i} \exp \left| 1{,}16\, z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu_i}}{1 + 0{,}33\, a \sqrt{\mu_i}} - \frac{\sqrt{\mu'}}{1 + 0{,}33\, a \sqrt{\mu'}} \right) \right|$$

c'_i étant la molarité de l'ion d'espèce i dans la solution des deux électrolytes provoquant la floculation, μ' la force ionique de cette solution, c_i et μ_i les grandeurs analogues pour une solution de l'ion i seul.

En négligeant, pour simplifier la présentation du calcul, le terme correctif où figure le rayon de l'ion coagulant, nous obtenons en développant en série l'exponentielle de DEBYE :

$$\sum \frac{a'_i}{a_i} = \frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2} + \frac{c'_1}{c_1} \left[1{,}16\, z_1^2 (\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu'}) + \frac{\overline{1{,}16}^2 z_1^4 (\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu'})^2}{2\,!} + \dots\dots \right]$$
$$+ \frac{c'_2}{c_2} \left[1{,}16\, Z_2^2 (\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\mu'}) + \frac{\overline{1{,}16}^2 z_2^4 (\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\mu'})^2}{2\,!} + \dots\dots \right].$$

Les indices 1 et 2 sont relatifs aux 2 espèces d'ions envisagés.

Plaçons nous dans le cas le plus simple d'un mélange de 2 électrolytes du type (I-I) par exemple : $z_1 = z_2 = 1$. Les valeurs caractéristiques de floculation c_1 et c_2 des électrolytes de ce type étant voisines, les forces ioniques μ_1 et μ_2 le sont évidemment aussi. Nous pouvons écrire dans ce cas, en appelant Γ la valeur moyenne $\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$:

$$\sum \frac{a'_i}{a_i} = \sum \frac{c'_i}{c_i} + \left[1{,}16\, (\sqrt{\Gamma} - \sqrt{\mu'}) + \overline{1{,}16}^2 \frac{(\sqrt{\Gamma} - \sqrt{\mu'})^2}{2\,!} + \dots\dots \right] \sum \frac{c'_i}{c_i}.$$

Cette expression met en évidence comme terme principal, précisément le rapport des concentrations, seule quantité utilisée autrefois. D'une façon plus générale, on a :

$$\sum \frac{a'_i}{a_i} = \sum \frac{c'_i}{c_i} + \sum \frac{c'_i}{c_i} f\,(c_i,\ c'_i,\ z_i)$$

expression dans laquelle $\sum \frac{c'_i}{c_i}$ doit être considéré comme le terme principal.

Evaluons l'importance du terme correctif pour que la relation $\sum \frac{a'_i}{a_i} = 1$ soit satisfaite.

Lorsque les ions floculants, les cations par exemple, sont de même valence, la valeur de ce terme reste continuellement inférieure aux erreurs expérimentales. De 0,1 % de la valeur de $\sum \frac{c'_i}{c_i}$ pour des mélanges du type (I-I) (I-I)* elle passe à 0,4 % pour un mélange du type (II-I) (II-I) et à 2 à 3 % lorsque les anions sont de valences différentes, par exemple pour le mélange KCl-K_2SO_4 [type (I-I) (I-II)] ou KCl — $K_4Fe(CN)_6$ [type (I-I) (I-IV)].

Donc : $\sum \frac{c'_i}{c_i} \cong \sum \frac{a'_i}{a_i} \cong 1$

On peut s'attendre à ce que, expérimentalement aucun antagonisme ne soit en général observé dans ce cas, puisque l'antagonisme est caractérisé par $\sum \frac{c'_i}{c_i} > 1$.

Considérons maintenant le cas où les ions floculants sont de valences différentes. Le terme correctif toujours négatif atteint une valeur allant jusqu'à 30 % de celle de l'expression $\sum \frac{c'_i}{c_i}$ pour les mélanges du type (I-I) (II-I) et jusqu'à 70 % pour des mélanges du type (I-I) (III-I).

Dans ce cas, les résultats expérimentaux devraient mettre en évidence un net antagonisme ionique se traduisant constamment par la relation :

$$\sum \frac{c'_i}{c_i} > 1.$$

(*) Les chiffres romains indiquent dans l'ordre la valence du cation et celle de l'anion de l'électrolyte.

L'allure des courbes théoriques $c'_1 = f(c'_2)$ calculées de façon à satisfaire la relation prévue $\sum \frac{a'_1}{a_1} = 1$ est donnée figure 1 pour les 3 types de mélanges : (I-I) (I-I). (I-I) (II-I) et (I-I) (III-I).

2. Vérification expérimentale.

Nous allons rapprocher ces prévisions théoriques de données expérimentales, résultant d'une étude personnelle ou recueillies dans diverses publications. Nous nous bornerons pour le moment au cas de l'action des mélanges binaires d'électrolytes sur un sol de sulfure d'arsenic, sol stable et fréquemment expérimenté. Nous ne retiendrons que les recherches dans lesquelles le mélange d'électrolytes est réalisé au préalable et ajouté en une seule fois et rapidement au colloïde, ceci dans le but d'éviter « l'accoutumance » du sol, susceptible de perturber le phénomène que l'on se propose d'étudier.

La méthode expérimentale qui nous a permis de caractériser la floculation d'un sol dans le cas d'un seul électrolyte est la suivante [20]. Un certain volume de l'électrolyte est étendu à 10 cc et ajouté rapidement à 20 cc du sol. Après une agitation de 30 secondes, le mélange est versé dans la cuve du photocolorimètre BONET-MAURY. On suit par des mesures de densité optique l'évolution du mélange.

Pour diverses valeurs de la concentration c du cation floculant dans le mélange sol et électrolyte nous avons construit les courbes donnant la variation de la densité optique avec le temps t. Ces courbes, qui rendent compte de l'évolution du sol, s'étagent les unes au-dessus des autres dans l'ordre des concentrations croissantes. Elles montrent que la densité δ augmente d'abord rapidement avec t puis de moins en moins vite et finit par décroître après avoir atteint une valeur invariable pendant une durée qui dépend de la concentration. D'autre part les pentes P, dans la région où l'évolution est rapide, n'augmentent pas régulièrement avec c. Cette observation nous a conduit à représenter les variations de P en fonction de c pour diverses valeurs du temps t (1 min, 1,5 min, 2 min). Nous avons constaté que les courbes ainsi obtenues passent par des maxima dont les abscisses sont sensiblement identiques, pour un électrolyte donné. A la vitesse maximum d'évolution du sol correspond ainsi une valeur bien déterminée c_1 de la concentration de l'électrolyte. Cette valeur, qui ne dépend pas de l'instant où l'on mesure la vitesse d'évolution, pourvu que celle-ci soit suffisamment rapide, nous paraît pouvoir être considérée comme une valeur caractéristique du phénomène envisagé.

La méthode expérimentale reste identique lorsqu'il s'agit de produire la floculation par un mélange binaire d'électrolytes. Nous étudions alors sur le sol, l'action d'une série de mélanges dans lesquels l'électrolyte 1 est à une concentration fixe c'_1 et l'électrolyte 2 à diverses concentrations ; le volume du mélange des 2 sels étant toujours étendu à 10 cc. La concentration floculante c'_2 du second électrolyte est celle, qui, dans le mélange contenant l'électrolyte 1 à la concentration c'_1 produit la floculation du sol dans les conditions déterminées précédemment.

a) *Ions floculants de même valence.*

Examinons maintenant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par la méthode que nous venons d'exposer ou relevés dans divers travaux.

Pour les mélanges dans lesquels les ions floculants, ici les cations sont de même valence, les courbes expérimentales $c' = f(c'_2)$ sont très sensiblement linéaires comme le montrent les données des tableaux I-II-III-IV et V, bien que les types d'électrolytes étudiés soient différents.

TABLEAU I

Mélange du type (I-I) (I-I) : $NaNO_3 + KNO_3$
Valeurs des concentrations obtenues par FREUNDLICH et PAPE [11]

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'}{a_2}$
Na NO$_3$	K NO$_3$	Na+	K.+		
0	67,70	—	3.10516 †	—	—
8,05	61,00	60,7.10-4	463,4. »	1,016	1,015
23,40	46,00	177,1. »	350,0. »	0,997	0,998
31,20	39,40	235,0. »	298,6. »	1,006	1,004
44,20	24,70	335,5. »	188,2. »	0,964	0,972
58,90	12,80	442,1. »	96,8. »	0,988	0,990
73,60	0	550,9. »	—		

TABLEAU II

Mélange du type (I-I) (I-I) : $KCl + NaCl$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER [21]

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
KCl	NaCl	K+	Na+		
0	95,00	—	68,9.10		
25,0	64,00	184,0.10-4	467,2. »	0,974	0,979
50,0	35,00	370,0. »	257,2. »	0,970	0,974
83,0	0	616,6. »	—		

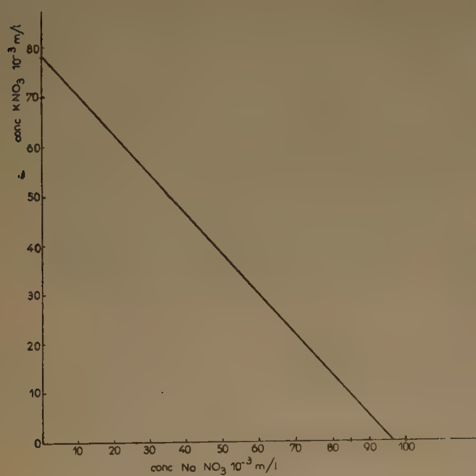


Fig. 1*a*.

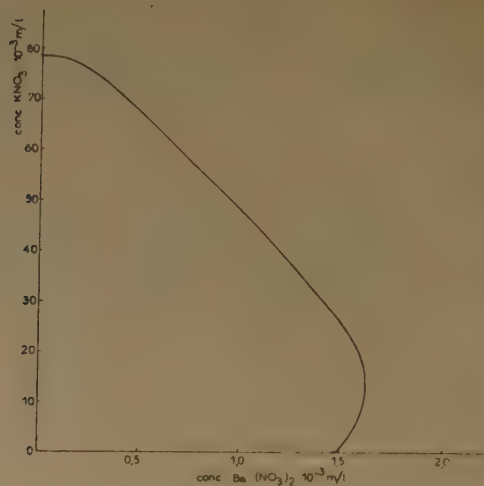


Fig. 1*b*.

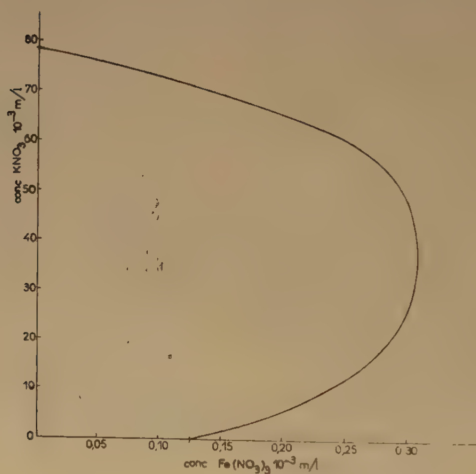


Fig. 1*c*.

Fig. 1.

Courbes $c'_1 = f(c'_2)$ calculées de façon à satisfaire la relation $\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2} = 1$, et relatives aux mélanges binaires d'électrolytes des 3 types suivants :

(*a*) (I — I) (I — I) : $KNO_3 + Na\ NO_3$
(*b*) (I — I) (II — I) : $KNO_3 + Ba\ (NO_3)_2$
(*c*) (I — I) (III — I) : $KNO_3 + Fe\ (NO_3)_3$

TABLEAU III

Mélange du type (I-I) (I-II) : KCl + K_2SO_4
Valeurs des concentrations obtenues par R. AMIOT
(résultats non publiés)

Concentration (millimoles/l) KCl	K_2SO_4	Activité des cations K^+ (KCl)	K^+ (K_2SO_4)	$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
0	45,71	--	$634,4.10^{-4}$		
22,29	35,65	$155,1.10^{-4}$	496,1. »	1,08	1,06
29,37	29,37	207,8. »	415,6. »	1,04	1,02
59,70	9,96	439,1. »	147,3. »	1,03	1,02
73,03	0	551,9. »	—		

TABLEAU IV

Mélange du type (I-I) (I-IV) : KCl + $K_4Fe(CN)_6$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER [10]

Concentration (millimoles/l) KCl	$K_4Fe(CN)_6$	Activité des cations K^+(KCl)	$K^+[K_4Fe(CN)_6]$	$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
0	37,5	—	$736,5.10^{-4}$		
28	25	$151,7.10^{-4}$	542,0.10 »	1,02	1,00
57	12,5	347,7. »	305,0.10 »	1,06	1,04
71	6,25	464,3. »	163,5.10 »	1,07	1,04
75	3,125	513,7. »	85,6.10 »	1,04	1,02
77,5	0	561,1. »	—		

TABLEAU V

Mélange du type (I-IV) (I-IV) : $K_4Fe(CN)_6$ + $Na_4Fe(CN)_6$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER [10]

Concentration (millimoles/l) $K_4Fe(CN)_6$	$Na_4Fe(CN)_6$	Activité des cations K^+	Na^+	$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
0	46,75	—	$845,2.10^{-4}$		
12,5	30	$58,6.10^{-4}$	564,0. »	0,97	0,97
25	15	480,0. »	288,0. »	0,98	0,99
37,5	0	736,5. »			

Nous avons vu théoriquement que l'additivité des activités relatives des constituants de ces mélanges impliquait l'additivité des concentrations (le terme correctif étant très faible). Nous retrouvons bien expérimentalement l'additivité des concentrations. Les tableaux ci-dessus indiqués fournissent les valeurs relatives à des mélanges des types suivants :

a) (I-I) (I-I) : mélanges de deux nitrates alcalins et de deux chlorures alcalins.

b) (I-I) (I-II) mélange KCl + K_2SO_4.

c) (I-I) (I-IV) mélange KCl + $K_4Fe(CN)_6$.

d) (I-IV) (I-IV) mélange de deux ferrocyanures alcalins.

b) Ions floculants de valences différentes.

Pour les mélanges d'électrolytes dont les ions floculants sont de valences différentes, plusieurs cas sont à considérer. Nous nous intéresserons d'abord à celui où ces ions sont mono- et bivalents. Les courbes $c'_1 = f(c'_2)$ se rapportant à ces mélanges ont l'allure caractéristique de celle représentée figure 2 et relative à une étude personnelle du mélange

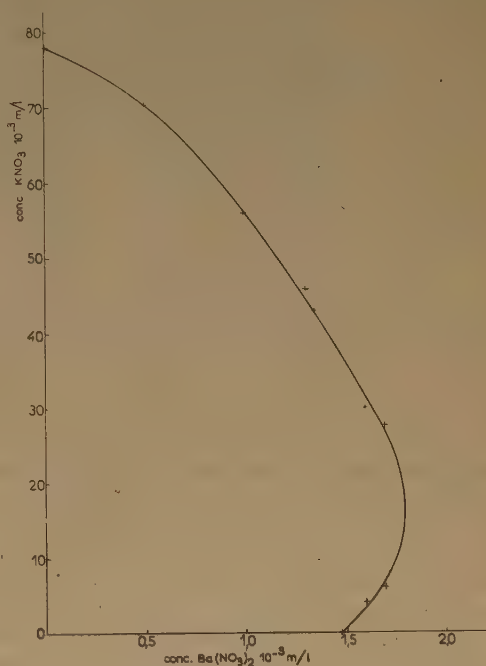


Fig. 2. — Action du mélange KNO_3 + $Ba(NO_3)_2$ sur un sol de sulfure d'arsenic à 0,248g/l

KNO_3 + $Ba(NO_3)_2$. Cette courbe présente une particularité assez surprenante : lorsque la concentration de l'ion monovalent est faible (de 0 à 38 millimoles par litre pour la courbe représentée) deux solutions distinctes dans lesquelles l'ion bivalent a la même concentration et l'ion monovalent deux concentrations différentes, produisent la floculation du sol dans des conditions absolument identiques.

Notre méthode expérimentale met bien en évidence cette particularité et la substitution des activités des ions floculants à leur concentration permet de l'expliquer.

Examinons l'action, sur le sol de sulfure d'arsenic à 0,248 g par litre, d'une série de mélanges dans lesquels la concentration de Ba $(NO_3)_2$ est supérieure à la valeur caractéristique de floculation de cet électrolyte, soit 1,6 millimole par litre. Nous faisons varier la concentration de KNO_3 dans ces mélanges de 0 à 40 millimoles par litre. La courbe de la figure 3

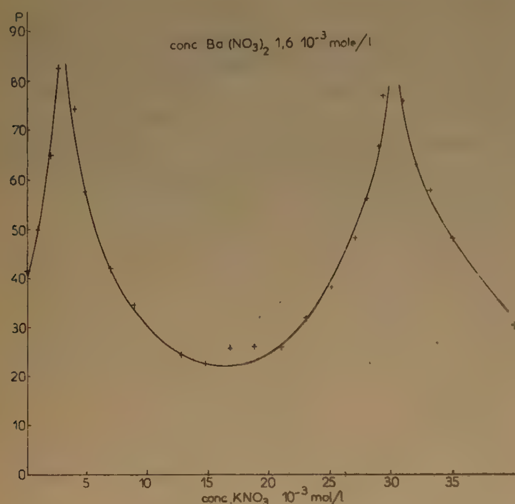
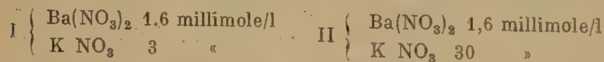


Fig. 3. — Vitesse d'évolution d'un sol de sulfure d'arsenic à 0,248g/l. sous l'action du mélange $Ba(NO_3)_2$ + KNO_3.

représente la variation de la pente P des courbes de floculation ainsi obtenues en fonction des concentrations de KNO_3. La vitesse d'évolution du sol, après avoir atteint un maximum pour une concentration de KNO_3 de 3 millimoles par litre subit un ralentissement très marqué si l'on continue à augmenter la concentration de KNO_3 dans le mélange. Puis, après avoir passé par un minimum la courbe représentant cette vitesse d'évolution s'élève à nouveau et présente un second maximum pour une concentration de KNO_3 de 30 millimoles par litre. Elle descend ensuite d'une façon définitive puisque l'augmentation de la concentration de KNO_3 dans le mélange provoque la floculation instantanée du sol à partir de 36 millimoles par litre. Les mélanges I et II des deux électrolytes dont la composition est la suivante :


I { $Ba(NO_3)_2$ 1.6 millimole/l ; K NO_3 3 «
II { $Ba(NO_3)_2$ 1,6 millimole/l ; K NO_3 30 »

produisent donc, dans des conditions identiques, la floculation du sol, de sulfure d'arsenic étudié. L'expression $\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$ est pour chacun d'eux respectivement égale à 1,11 et 1,46.

Cet antagonisme des ions floculants n'est qu'apparent. En effet, les valeurs de l'expression $\sum \frac{a'_1}{a_1}$ calculées pour chaque mélange étudié expérimentalement se placent sur une parabole qui coupe la droite $\sum \frac{a'_1}{a_1} = 1$ en deux points dont les abscisses sont sensiblement celles correspondant aux deux vitesses maxima d'évolution du sol.

A l'appui de ces affirmations nous donnons les tableaux suivants, concernant l'action de divers mélanges d'électrolytes sur des sols de sulfure d'arsenic. Les tableaux VI et VII sont relatifs à notre étude personnelle de l'action des mélanges KNO_3 + Ca $(NO_3)_2$ et KNO_3 + Ba $(NO_3)_2$ sur un sol de sulfure d'arsenic à 0,248 g par litre. Le tableau VIII a trait à l'étude du mélange KNO_3 + Ba $(NO_3)_2$ effectuée par Freundlich et Pape [11]. Les tableaux IX, X et XI se rapportent à l'étude de trois mélanges de chlorures : NaCl + $BaCl_2$; KCl + $BaCl_2$; LiCl + $BaCl_2$ [21].

Nous constatons que dans tous ces tableaux les valeurs de $\sum \frac{a'_1}{a_1}$ s'échelonnent entre 1,00 et

Tableau VI

Mélange du type (I-I) (II-I) : KNO_3 + Ca $(NO_3)_2$

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
K NO_3	Ca $(NO_3)_2$	K^+	Ca^{++}		
0	1,43	—	$10{,}62.10^{-4}$		
4,0	1,60	$36 .10^{-4}$	10,52. »	1,16	1,05
29,0	1,60	238 . »	7,28. »	1,48	1,08
38,2	1,40	307,1. »	5,96. »	1,45	1,04
48,0	1,20	377,7. »	4,59. »	1,45	1,07
64,0	0,60	485,5 »	1,82. »	1,24	1,00
78	0	584,0 »			

Tableau VII

Mélange du type (I-I) (II-I) : KNO_3 + Ba $(NO_3)_2$

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
K NO_3	Ba $(NO_3)_2$	K^+	Ba^{++}		
0	1,48	—	$10{,}96.10^{-4}$	—	
6,2	1,70	$55{,}06.10^{-4}$	10,59. »	1,22	1,05
27,0	1,70	222,75. »	7,89. »	1,48	1,09
56,0	1,00	438,50. »	3,76. »	1,38	1,09
70,5	0,50	532,27. »	1,63. »	1,25	1,05
78,0	0	584,00. »	—	—	

1,09. Quoique systématiquement supérieurs à l'unité les écarts constatés restent de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Notons que si, dans les mélanges étudiés, l'ion alcalin est remplacé par l'ion H^+ [comme c'est le cas dans le mélange HCl + $BaCl_2$ (21)] l'expression $\sum \frac{a'_i}{a_i}$ s'écarte plus de l'unité que précédemment.

TABLEAU VIII

Mélange du type (I-I) (II-I) : KNO_3 + $Ba(NO_3)_2$
Valeurs des concentrations obtenues par FREUNDLICH et PAPE (11)

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
K NO_3	BA $(NO_3)_2$	K^+	Ba^{++}		
0	0,96		7,50.10-4		
10,4	1,12	91,3.10-4	6,67. »	1,29	1,04
39,6	1,06	317,9. »	4,20. »	1,60	1,09
47,5	0,85	374,9. »	3,30. »	1,48	1,07
63,3	0,43	485,3. »	1,48. »	1,24	1,01
71,2	0,21	538,9. »	0,69. »	1,12	1,00
79,1	0	591,5. »	—		

TABLEAU IX

Mélange du type (I-I) (II-I) : NaCl + $BaCl_2$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER (21)

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
NaCl	$BaCl_2$	Na^+	Ba^{++}		
0	0,80		6,39.10-4		
12,5	0,965	108,8.10-4	5,58. »	1,33	1,02
25,0	0,99	207,7. »	4,79. »	1,49	1,05
43,7	0,91	344,3. »	3,57. »	1,59	1,05
62,5	0,65	475,6. »	2,25. »	1,46	1,04
95,0	0	685,9. »	—		

TABLEAU X

Mélange du type (I-I) (II-I) : KCl + $BaCl_2$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER (21)

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
KCl	$BaCl_2$	K^+	Ba^{++}		
0	0,80	—	6,39.10-4		
12,0	0,94	104,9.10-4	5,49. »	1,31	1,01
25,0	0,96	208,5. »	4,66. »	1,50	1,05
43,7	0,81	347,8. »	3,26. »	1,53	1,06
62,5	0,52	479,7. »	1,82. »	1,40	1,04
83,0	0	628,6. »	—		

TABLEAU XI

Mélange du type (I-I) (II-I) : LiCl + $BaCl_2$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER (21)

Concentrations (millimoles/l)		Activité des Cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
LiCl	$BaCl_2$	Li^+	Ba^{++}		
0	0,80	—	6,39.10-4		
12,5	1,01	108,6.10-4	5,76. »	1,37	1,03
25,0	1,09	207,2. »	5,25. »	1,58	1,08
43,7	1,06	343,9. »	4,23. »	1,72	1,09
62,5	0,89	473,7. »	3,06. »	1,67	1,07
81,2	0,61	595,2. »	1,88. »	1,49	1,05
111,2	0	780. »	—		

TABLEAU XII

Mélange du type (I-II) (II-IV) : $K_4Fe(CN)_6$ + $Ba_2Fe(CN)_6$
Valeurs des concentrations obtenues par WEISER (10)

Concentration (millimoles/l)		Activité des cations		$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$
$K_4Fe(CN)_6$	$Ba_2Fe(CN)_6$	K^+	Ba^{++}		
0	0,56	—	7,68.10-4		
6,25	1,44	180,2.10-4	7,76. »	2,71	1,24
12,50	1,55	321,0. »	5,27. »	3,07	1,10
17,75	1,40	426,0 »	3,61. »	2,96	1,02
25,00	1,10	551,0. »	2,02. »	2,59	0,99
38,75	0	753,3. »	—		

Cet écart peut atteindre 11% de la valeur de $\sum \frac{c'_i}{c_i}$ Il semble, comme il est souvent constaté dans la floculation d'un sol par un acide que l'action, de l'ion H^+ soit assez particulière.

L'action des mélanges de ferrocyanures de potassium et de baryum sur un sol de sulfure d'arsenic à 5 g par litre est consignée dans le tableau XII établi d'après les valeurs données par WEISER (10). « L'antagonisme » est ici nettement plus accentué que dans le cas des mélanges de nitrates et de chlorures. La valeur de $\sum \frac{c'_i}{c_i}$ atteint 3,1. La substitution de l'activité des ions floculants à leur concentration ramène la valeur de l'expression $\sum \frac{a'_i}{a_i}$ sensiblement à l'unité. Seul, un écart important (+ 0,24) est remarqué pour le mélange suivant $K_4Fe(CN)_6$ à 25 millimoles/l + $Ba_2Fe(CN)_6$ à 6,25 millimoles/l. Cet écart peut provenir d'une erreur expérimentale ou de ce que les calculs d'activité effectués par la formule de DEBYE-HÜCKEL donnent des valeurs trop éloignées de celles de l'activité réelle des cations dans le cas d'électrolytes

à anions complexes tels que les ferrocyanures. Une remarque analogue peut être faite au sujet de l'action du mélange $Na_4Fe(CN)_6 + Ba_2Fe(CN)_6$ sur ce même sol [10].

Lorsque les mélanges binaires d'électrolytes contiennent des ions floculants mono- et tri- ou tétravalents nous avons prévu dans la partie théorique de cet exposé que le phénomène « d'antagonisme ionique » devait être ici nettement plus accentué que dans le cas précédent. Le terme correctif peut atteindre 70 % de la valeur de l'expression $\sum \frac{c'_1}{c_1}$ pour des mélanges du type (I-I) (III-I).

Or, contrairement à ces prévisions aucun antagonisme ionique n'apparaît expérimentalement, mais au contraire, la floculation du sol se produit pour une concentration du cation tri- ou tétravalent moindre que celle donnant l'additivité des concentrations. Ainsi en témoignent les travaux de WEISER [21] et ceux de HAZEL [17] relatifs aux mélanges de $KCl + CeCl_3$ provoquant la floculation de sols de sulfure d'arsenic à diverses concentrations. Nous mêmes avons obtenu des résultats semblables en étudiant l'action du mélange $KCl + AlCl_3$. WANNOW [22] signale que KCl sensibilise un sol de sulfure d'arsenic vis-à-vis de $LaCl_4$.

Ce fait expérimental est habituellement signalé comme provenant du comportement particulier des micelles colloïdales vis-à-vis des mélanges de deux sels de métaux mono- et trivalents. Il nous semble plutôt que l'on doive en attribuer la cause à la constitution même des solutions de sels de métaux trivalents. De nombreux travaux consacrés à l'étude de ces solutions ont mis en évidence un phénomène d'hydrolyse schématisé par l'équation générale :



$$AX + H_2O \leftrightarrows AH + XOH$$

DUCLAUX dit à ce propos [8] : « L'hydrolyse des sels à anions monovalents des métaux de valence élevée se termine généralement par la formation d'un hydrosol stable (Al, Fe, Cr, Tl, Zr, Th, Sn, Ti, Gl, Ge, Si, V etc.). Mais cette formation n'est que le dernier stade d'une longue série de réactions dont le mécanisme n'a jamais pu être complètement élucidé ».

On peut en effet aisément faire floculer le colloïde présent dans la solution aqueuse du sel hydrolysé par addition d'un autre électrolyte comme en témoignent les expériences suivantes : floculation de l'hydroxyde ferrique par addition de $Ca(NO_3)_2$ à une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_3$, floculation de l'hydroxyde stannique par addition de sulfate de sodium à une solution de $SnCl_4$, etc... On peut conclure de ceci que l'existence, en solution aqueuse des ions Fe^{+++}, Sn^{++++}, etc., est faible sinon nulle.

La floculation d'un sol électronégatif par un électrolyte à cation tri- ou tétravalent n'est donc pas due, totalement du moins à l'action de ce cation. La présence d'un hydroxyde colloïdal rend le phénomène plus complexe. C'est pourquoi on ne peut espérer, en étudiant la floculation du sol par un mélange du type (I-I) (III-I) obtenir une courbe expérimentale ayant l'allure de la courbe représentée figure 2 et calculée pour un mélange de 2 électrolytes entièrement dissociés.

L'addition d'une faible quantité d'acide à une solution de sel à cation trivalent semble freiner sinon empêcher totalement le phénomène d'hydrolyse. En effet, ajoutons à 10 cm³ d'une solution de $Fe(NO_3)_3$ à 0,0008 mole par litre, 2 cm³ d'une solution de $Sr(NO_3)_2$ à 0,0015 mole par litre et portons le volume final à 20 cm³. Nous obtenons rapidement la floculation de l'hydroxyde ferrique qui se dépose au fond du tube alors que le liquide surnageant reste parfaitement incolore. Pour obtenir une solution de nitrate ferrique de même concentration que précédemment, dissolvons maintenant les cristaux du sol dans une solution d'acide nitrique à 0,01 mole par litre, la teinte brune habituelle des solutions de nitrate ferrique n'apparaît pas ; cette solution se maintient d'ailleurs indéfiniment incolore. Si maintenant à 10 cm³ de cette nouvelle solution de $Fe(NO_3)_3$ nous ajoutons dans 10 tubes à essais différents respectivement 1, 2, 3... 10 cm³ d'une solution de $Sr(NO_3)_2$ à 0,0015 mole par litre et que nous portions à 20 cm³ le volume de chacun de ces 10 mélanges, nous n'observons aucune floculation ni dépôt d'aucune sorte (même après plusieurs mois). Ceci semble être la preuve que dans la solution de $Fe(NO_3)_3$ à 0,0008 mole + HNO_3 à 0,01 mole par litre aucun produit colloïdal n'est présent, sans toutefois pouvoir affirmer que nous ayions affaire à une dissociation ionique complète de $Fe(NO_3)_3$.

Examinons quelle est l'action sur un sol de sulfure d'arsenic à 0,248 g par litre de cette solution acidifiée de $Fe(NO_3)_3$, seule, et mélangée à une solution de nitrate alcalin. La valeur caractéristique de floculation de la solution acidifiée de nitrate ferrique, déterminée par la méthode expérimentale exposée précédemment correspond à une concentration de 0,000126 mole par litre de $Fe(NO_3)_3$. La concentration de l'acide nitrique contenu dans cette solution floculante (0,00066 mole par litre) étant très éloignée de la valeur caractéristique de floculation de cet acide (0,04885 mole par litre) on peut en conclure que l'ion H^+ n'intervient pratiquement pas dans le phénomène de floculation.

Cherchons maintenant quelle est la concentration d'une solution de KNO_3 qu'il faut ajouter à un volume déterminé de la solution acidifiée de $Fe(NO_3)_3$

pour obtenir, dans les conditions ci-dessus déterminées la floculation du sol. Comme précédemment le volume des deux électrolytes est constamment étendu à 10 cm³ et ajouté rapidement à 20 cm³ du sol en agitant constamment 30 secondes avant de verser le mélange floculant dans la cuve du photocolorimètre. Les résultats expérimentaux sont donnés par le tableau XIII et représentés par la courbe de la figure 4. La relation $\sum \frac{c'_i}{c_i}$, qui s'applique maintenant aux 3 électrolytes KNO_3, HNO_3, $Fe(NO_3)_3$, a une valeur constamment supérieure à l'unité comme il convient car les ions ferriques ont leur activité diminuée en présence des ions K^+. Il en est de même de leur pouvoir floculant. Toutefois $\sum \frac{a'_i}{a_i}$ est constamment inférieur à l'unité.

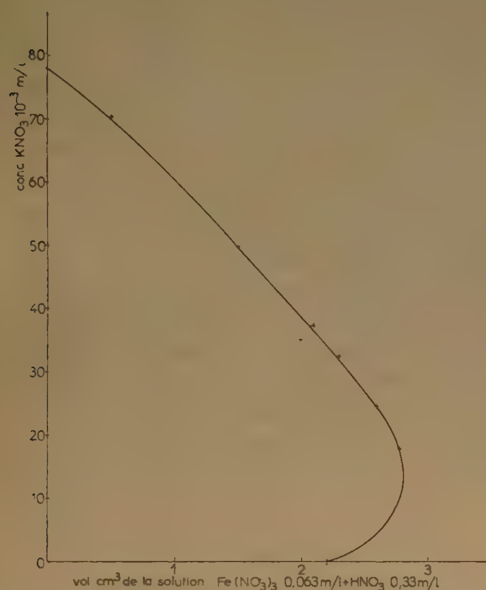


Fig. 4. — Etude expérimentale du mélange $Fe(NO_3)_3 + HNO_3 + KNO_3$ sur un sol de sulfure d'arsenic à 0,248g/litre.

Ceci est dû, vraisemblablement à ce que la totalité du métal n'est pas en solution à l'état d'ions ferriques. Le calcul de l'activité de cet ion s'en trouve par conséquent erroné.

Cette étude semble bien montrer que l'action particulière sur un colloïde d'un agent floculant contenant un électrolyte à cation tri- ou tétravalent n'est pas due, à un comportement spécial des micelles du sol vis-à-vis des cations floculants.

Conclusion.

Les méthodes empiriques utilisées pour étudier la floculation des sols de sulfure d'arsenic sont en général assez différentes les unes des autres et parfois peu précises puisque certains auteurs se sont bornés à examiner le sol floculé dans des tubes à essais. Il n'est pas douteux, que si l'on suit l'évolution du sol par des méthodes physicochimiques (photocolorimétrie par exemple) l'on obtienne des résultats plus précis que si l'on abandonne le sol pendant une durée parfois très longue (2 jours dit WEISER) afin de constater la floculation. Dans ces conditions on conçoit en effet que de nombreux facteurs puissent apporter des perturbations au phénomène (variations de température, contact prolongé du verre etc.). Cependant bien que les données expérimentales utilisées dans nos calculs proviennent de diverses sources, les valeurs de l'expression $\sum \frac{a'_i}{a_i}$ pour les 37 mélanges examinés ont été trouvées égales à l'unité à moins de 0,04 près en moyenne. Ce résultat s'applique seulement au cas où la floculation est due à l'action d'ions mono et bivalents dont les solutions ne sont pas hydrolysées.

L'écart observé, quoique faible, reste presque systématiquement supérieur à l'unité, il est par conséquent peu probable qu'il provienne uniquement

TABLEAU XIII

Mélange du type (I-I) (II-I) : $KNO_3 + HNO_3 + Fe(NO_3)$

Concentration (millimoles/litre)			Activité des cations			$\sum \frac{c'_i}{c_i}$	$\sum \frac{a'_i}{a_i}$
KNO_3	HNO_3	$Fe(NO_3)_3$	K^+	H^+	Fe^{+++}		
78	0	0	564.10^{-4}	—			
60	0,330	0,0630	450. »	$2,5.10^{-4}$	$0,0472.10^{-4}$	1,26	0,85
43	0,600	0,1138	337. »	4,7. »	0,126. »	1,46	0,75
32	0,766	0,1450	259. »	6,5. »	0,215. »	1,57	0,70
26	0,860	0,1638	214. »	7,1. »	0,286. »	1,64	0,71
0	0	0,126	—	—	0,899. »		
0	0,489	0	—	378. »	—		

d'erreurs expérimentales. Le calcul de l'activité par la formule de DEBYE-HÜCKEL, tel qu'il a été effectué ne donne qu'une valeur approchée de l'activité réelle des ions dans le mélange floculant. Il y aurait lieu en effet de tenir compte de l'activité propre de la solution colloïdale. HARTLEY ([23]) reprenant le calcul du rayon de l'atmosphère ionique par la méthode de MULLER a montré que, pour un électrolyte colloïdal le coefficient d'activité est plus petit que celui prévu par la théorie de DEBYE-HÜCKEL. Il insiste aussi sur l'influence d'une « association ionique » dont l'effet peut devenir plus grand que celui de l'atmosphère. D'autre part, les impuretés présentes dans l'hydrosol mettent en solution des ions dont il est difficile de tenir compte dans les calculs. Il est probable enfin que le rayon des ions intervenant dans la formule de DEBYE, varie avec la concentration de chaque électrolyte du mélange.

Pour conclure, il ressort de ce travail que « l'antagonisme ionique » présenté par les cations floculants vis-à-vis des micelles colloïdales n'est qu'une anomalie apparente dans le cas où les ions interviennent seulement par modification de l'atmosphère ionique. Cette anomalie disparaît alors, si, dans l'interprétation du phénomène on substitue aux concentrations ioniques habituellement envisagées les activité selon DEBYE-HÜCKEL.

BIBLIOGRAPHIE

(1) LINDER et PICTON. — *J. Chem. Soc.* (1895), **67**, 67-73.
(2) FREUNDLICH. — *Kapillarchemie Leipzig* (1922), p. 635.
(3) FREUNDLICH et SCHOLZ. — *Kolloid Beihefte* (1922), **14**, 267.
(4) DUMANSKI. — *Kolloid Z.* (1913), 12,6 et 13,222.
(5) TRIVEDI et PATANI. — *J. Indian. Chem. Soc.* (1952) vol. 29, n° 10.
(6) VON WEIMAR et MALYSCHEW. — *Kolloid. Z.* (1911), **8**, 214.
(7) WEISER. — *J. Phys. Chem.* (1924), **28**, 232
(8) DUCLAUX. — *Colloïdes et gels Paris* (1953).
(9) WEISER. — *J. Phys. Chem.* (1925), **29**, 955.
(10) WEISER. — *J. Phys. Chem.* (1926), **30**, 29 et 1531.
(11) FREUNDLICH et PAPE. — *Z. Physik Chem.* (1914), **86**, 458.
(12) WEISER. — *Colloid Chemistry theoretical and Applied* (1926), vol. I, p. 600.
(13) GHOSH et DHAR. — *J. Phys. Chem.* (1924), **28**, 313, 457, 1029 ; (1925), **29**, 435, 517, 659 ; *Kolloid. Z.* (1924), **34**, 362 ; (1925), **36**, 129 ; *Z. Anorg. Chem.* (1925), **142**, 345.
(14) MUKHERJEE et GHOSH. — *J. Indian. Chem. Soc.* (1924), **1**, 213.
(15) SEN. — *J. Anorg. Chem.* (1924), **149**, 139 ; (1925), **142**, 345 ; *J. Phys. Chem.* (1925), **29**, 517.
(16) KRUYT et VAN DER WILLIGEN. — *Proc. Roy. Acad.* (1926), **29**, 484.
(17) HAZEL. — *J. Phys. Chem.* (1941), **45**, 747.
(18) RINGER. — *J. Physiol.* (1880-82), **3**, 380 ; (1882-83), **4**, 29, 222 ; (1886), **7**, 291.
(19) R. AMIOT, Y DOUCET et G. WATELLE. — *C. R. Acad. Sci.* (1954), **238**, 796, 98.
(20) R. AMIOT, Y. DOUCET, et G. WATELLE. — *C. R. Acad. Sci.* (1953), **236**, 1955-57.
(21) WEISER. — *The hydrous oxides* (1926), p. 94.
(22) WANNOW. — *Kolloid-Beihefte* (1939), **50**, 367.
(23) HARTLEY. — *Trans. Far. Soc.* (1934), p. 31.

ACTION RADIOCHIMIQUE DES R. X. SUR DES SOLUTIONS DILUÉES D'ÉOSINATE DE SODIUM

par F. PATTI
(Institut du Radium - Laboratoire Curie)

Manuscrit reçu le 13-1-55

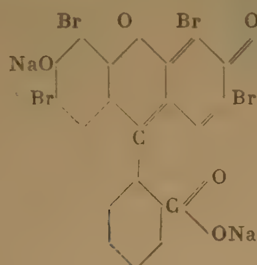
SOMMAIRE

Nous avons constaté que l'irradiation de solutions d'éosine donne naissance à de nouvelles molécules colorées, mises en évidence par électrophorèse.

Il semble raisonnable de penser qu'une réaction d'hydroxylation est à l'origine des réactions chimiques observées.

Nous avons remarqué un post-effet, celui-ci ayant très probablement pour cause l'instabilité des molécules radioformées, celles-ci redonnant de l'éosine.

Nous avons déjà étudié le comportement de solutions d'uranine S vis-à-vis des rayons X de 0,95 Å (1) ; nous poursuivons cette étude radiochimique des substances colorées et fluorescentes sur l'éosine qui est la 2.4.5.7. tétrabromofluorescéine. La formule admise est la suivante :



Les solutions d'éosine possèdent une couleur orangée ; d'après le spectre d'absorption, il y a intérêt à effectuer les mesures à 5.150 Å, c'est-à-dire pour un photomètre à filtre coloré, avec l'écran vert (Wratten n° 61). Les mesures d'absorption ont été effectuées avec un photomètre Bonet-Maury.

Nous avons mesuré, à l'aide d'un fluorimètre à écran coloré, la fluorescence et observé deux bandes correspondant à une fluorescence verte et orangée, l'intensité de cette dernière étant de 50 % inférieure.

1. Irradiation en absence d'air.

Nous utilisons des solutions aqueuses (pH 6,4) à des concentrations variant de 10 à 100 γ/ml. Les solutions sont irradiées sous vide après un dégazage de 10 minutes à l'aide de l'appareil déjà décrit dans une précédente note (1). A la fin du dégazage, par suite du refroidissement provoqué par l'évaporation, la solution se congèle et on doit la ramener progressivement à la température ambiante, avant de l'irradier. La figure 1 exprime les résultats obtenus. Ces courbes peuvent se diviser, en ce qui concerne la densité optique, en trois parties :

a) augmentation par formation de nouvelles molécules colorées, traduite par l'apparition d'une coloration rouge ;

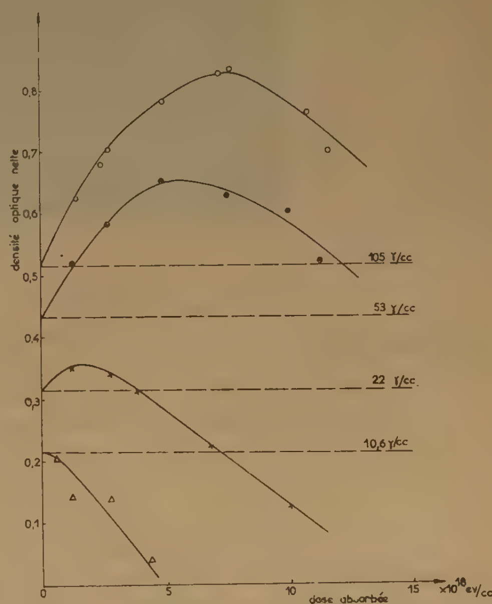


Fig. 1.

b) passage par un maximum correspondant à un équilibre entre l'éosine et les molécules radioformées ;

c) décroissance due à une dégradation moléculaire du mélange. On arrive finalement à une décoloration totale.

2. Irradiation en présence d'air. Influence de l'oxygène dissous.

Nous avons travaillé sur une solution de concentration faible, 50 γ/cm^3, permettant d'utiliser des doses de rayonnement plus faibles et d'obtenir des mesures photométriques plus précises. On utilise le même appareil que précédemment, de façon à opérer dans des conditions expérimentales identiques. Le dégazage augmentant d'environ 6 % la concentration des solutions, on part d'une solution à 53 γ/ml.

Trois ml sont introduits dans une cuve en quartz et irradiés avec le tube à rayons X, fonctionnant dans les conditions suivantes : tension, 36 kV ; intensité, 20 Ma, anticathode de molybdène ; débit à 78 mm du foyer, 9.200 r/minute. En comparant ces deux courbes (fig. 2), on remarque une diminution du rendement radiochimique ; l'oxygène modifiant les réactions radiochimiques primaires, donne naissance au radical HO_2 qui semble être surtout responsable.

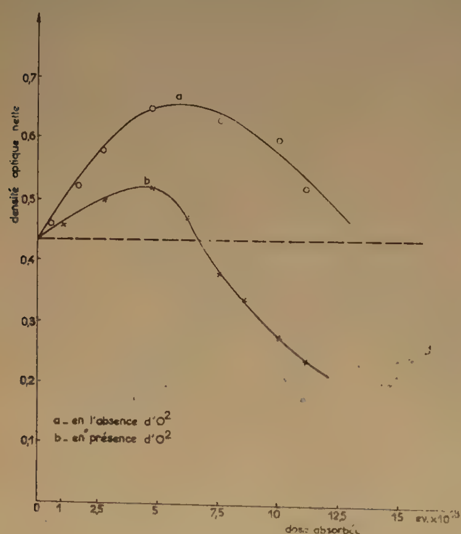


Fig. 2.

Nous avons vérifié que les quantités d'eau oxygénée produites par le rayonnement n'agissaient pas sur les molécules radioformées.

3. Etude spectrophotométrique.

Une étude spectrophotométrique s'imposait, pour pouvoir définir plus précisément la couleur de la solution irradiée. Les mesures effectuées au BECKMANN, dans le visible, donnent pour les solutions irradiées et les témoins des spectres différents, avec un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome). Cet effet est plus facilement observable sur des solutions concentrées (300 γ/ml). D'après les spectres obtenus (fig. 3 et 4), on peut

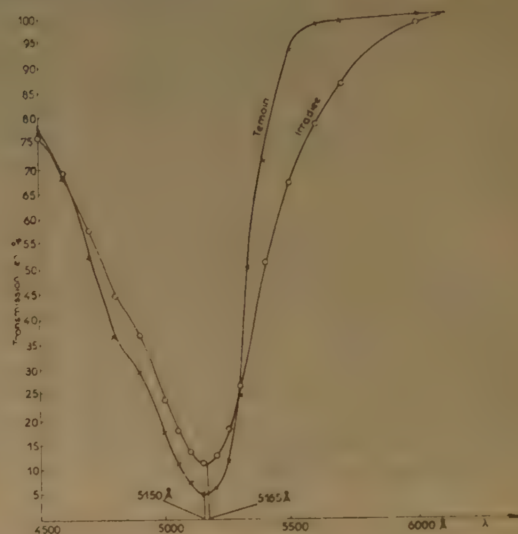


Fig. 3.

déjà conclure à la formation de nouvelles molécules colorées et donc de structure chimique différente. C'est effectivement ce que nous avons pu confirmer

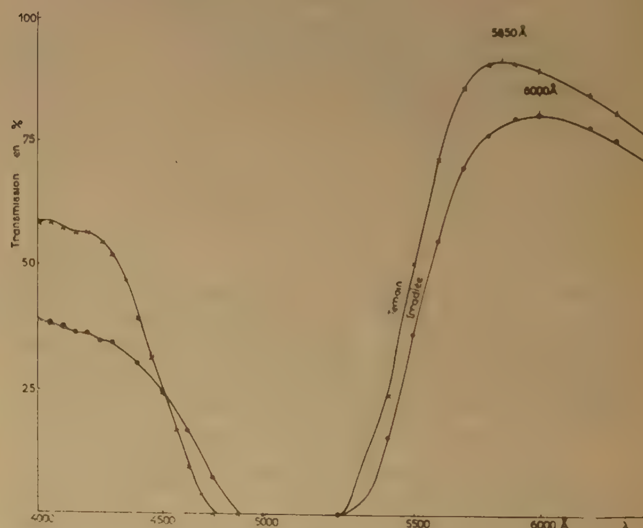


Fig. 4.

par électrophorèse sur papier ; cette technique de séparation permet une analyse qualitative et quantitative.

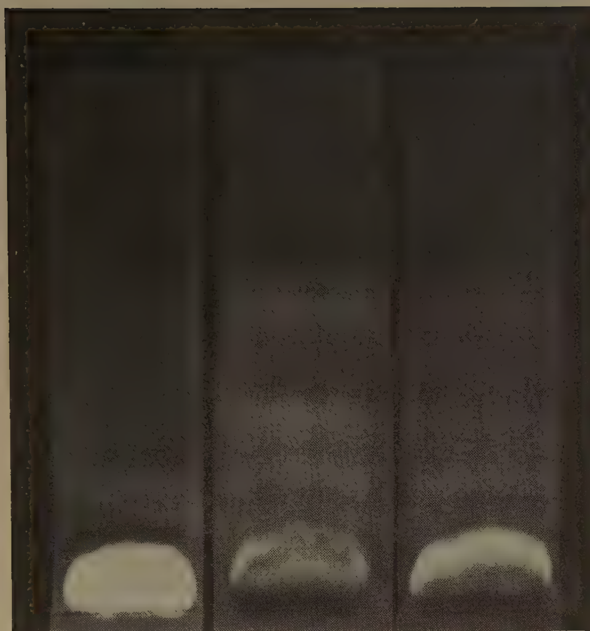


Fig. 5.

La bande n° 1 représente la solution témoin.

La bande n° 2 représente l'électrophorèse d'une solution irradiée à 276.000 rœntgens.

La bande n° 3 représente l'électrophorèse d'une solution irradiée à 138.000 rœntgens.

4. Etude par électrophorèse sur papier.

Cette méthode donne la possibilité d'obtenir des indications précises sur la pureté du produit utilisé et une détermination de la composition d'un mélange.

Après quelques essais, nous avons constaté que pour séparer plus nettement les molécules présentes, il fallait travailler sur des solutions concentrées. Trois cm³ de solution sont évaporés à sec au bain-marie, ou à l'aide d'une lampe à infra-rouge (*). L'extrait sec est dissous dans 0.2 ml d'eau distillée et 0.1 ml de cette solution (soit 157,5 γ) est déposé sur une bande de papier WHATMAN, n° 31 ; le solvant utilisé est celui donné par E. EVANS et W. WALLS [2, 5] une solution O, 1N d'ammoniaque sous 220 volts. La séparation demande 45 minutes ; la bande est ensuite séchée et on observe la fluorescence des différentes taches en lumière ultra-violette (**).

La figure 5 représente la photographie des bandes obtenues.

On peut constater :

1. une molécule colorée (de teinte rouge violacée) se formant en quantité relativement importante ; elle n'est pas fluorescente et elle ne migre pas dans les conditions choisies ;

2. il se forme en très petites quantités trois autres molécules, décelables par fluorescence ;

3. les quantités produites sont fonction de la dose.

Il est à noter que le témoin donne deux taches ; la première très importante représente l'éosine, la seconde très légère représente une autre molécule qu'il serait intéressant d'identifier. Nous avons entrepris une série d'essais chromatographiques, permettant de comparer des produits purs, de même nature, mais de provenances diverses.

5. Etude du post-effet.

Nous avons observé un post-effet des solutions irradiées dû très probablement à l'instabilité des molécules radioformées (fig. 6). Nous avons pu constater par électrophorèse la disparition de la substance rouge violacée qui semblerait redonner partiellement de l'éosine. Ce point paraît être confirmé par les mesures de fluorescence ; nous nous proposons d'étudier plus complètement ce phénomène.

L'instabilité paraît due à une réaction d'oxydation, les solutions irradiées conservées sous vide étant stables. Nous avons tenu compte de la décroissance des solutions témoins d'éosine laissées à l'air dans les mêmes conditions que les solutions irradiées.

Il semble raisonnable de penser qu'une réaction d'hydroxylation est à l'origine des réactions chimiques observées [3, 4]. Nous poursuivons des recherches dans ce sens. D'autre part, on peut admettre que le radical HO_2 n'a qu'un rôle de dégradation, celui-ci agissant sur l'éosine et sur les molécules radioformées, ce qui expliquerait la diminution du rendement. Il est très intéressant de constater combien le comportement de deux molécules très semblables peut être différent. Dans le cas d'irradiation de solutions d'uranine, nous avons remarqué une décoloration des solutions, alors que les solutions d'éosine donnent naissance à de nouvelles molécules colorées.

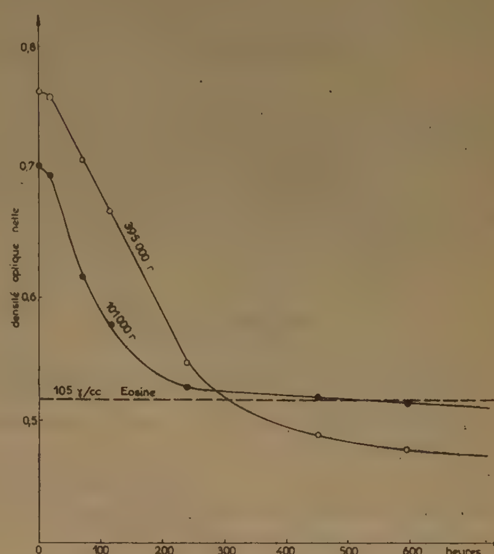


Fig. 6.

Je remercie M. BONET-MAURY pour les conseils qu'il m'a donnés au cours de ce travail.

(*) Nous avons vérifié que l'élévation de température ou le rayonnement infra-rouge ne réagissait pas sur le milieu.

(**) Ces séparations ont été effectuées au Laboratoire d'Arcueil de l'Institut du Radium, et je tiens à remercier M. LEDERER de l'aide qu'il a bien voulu m'apporter.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. PATTI. — *J. Chimie Physique.* 1955, **52**, p. 38.
(2) E. EVANS et K. W. WALLS. — *J. Bact.*, 1952, **63**, 422.
(3) J. WEISS. — *J. Chimie Physique*, 1951, t. 48, p. 233.
(4) F. HENRICH. — *Les théories de la chimie organique.* Ed. Payot, 1925.
(5) ITSUAIKO MORI *and* MUTSUO-KIMURA — *J. of. The. Phar Soc. of.* JAPON vol. 74, **179**, 1954.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION AUX SURFACES LIQUIDES

I. Etude de la couche superficielle d'un corps soluble.

par Mme Lisbeth TER MINASSIAN-SARAGA
(Laboratoire de Chimie Physique - Paris)

Manuscrit reçu le 3-5-54

SOMMAIRE

On décrit une technique qui permet d'étudier au manomètre superficiel les couches d'étalement d'un corps légèrement soluble dans le support liquide. On établit ainsi l'isotherme de la couche d'acide laurique sur HCl 0,01M vers 20° C, depuis l'état gazeux jusqu'à la fin de l'état liquide « lâche ». Le choix du solvant d'étalement a fait l'objet d'une étude particulière.

I. — INTRODUCTION

1. Couches superficielles d'étalement et d'adsorption.

Plaçons à la surface de l'eau ou d'une solution aqueuse contenue dans une cuve C un cadre en mica paraffiné (fig. 1) séparé en deux compartiments A et A′ par une barrière mobile B. Touchons la surface de l'un des deux compartiments, soit A′, avec un

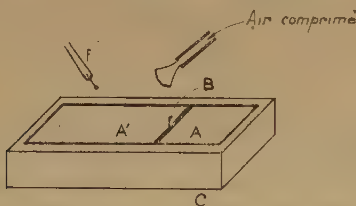


Fig. 1.

fil de platine *f* dont l'extrémité est enduite d'une huile polaire non volatile et pratiquement insoluble dans le support liquide. Une couche très mince, appelée *couche d'étalement*, s'étend à la surface de A′ en poussant la barrière B vers A. C'est cette poussée qu'Agnès Pockels ([51]) appelle *la pression superficielle.*

Remplissons la cuve C (fig. 2) avec une solution aqueuse d'une substance organique très peu soluble (acide laurique, par exemple, dont la solubilité est de l'ordre de 10^{-6} mole/litre). Au bout de quelques heures on observe grâce à la méthode de talquage d'Agnès Pockels (*), une couche superficielle, ou *couche d'adsorption*, qui exerce elle aussi une *pression superficielle* (**).

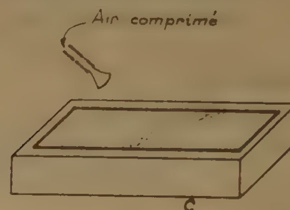


Fig. 2.

2. Définition tensiométrique de la pression superficielle.

Depuis Lord Rayleigh ([54]) on sait que les couches superficielles d'étalement abaissent la tension superficielle de l'eau. Cet abaissement de la tension superficielle est égal à la pression superficielle p de la couche. Soient γ_0 et γ les tensions superficielles de l'eau propre (dans A, fig. 1) et de l'eau couverte d'un film (dans A′, fig. 1) ; on a :

$$p = (\gamma_0 - \gamma) \qquad (I, 1)$$

On mesure cette pression en dyne/cm.

3. Adsorption et désorption.

Après avoir rempli de solution (d'acide laurique par exemple) la cuve C de la figure 2, on essaye

(*) *Procédé de talquage d'Agnès Pockels.* On saupoudre de talc la région du film avoisinant la barrière B (fig. 1) ou l'un des angles du cadre (fig. 2) et on pousse à l'aide d'un souffle d'air, au ras de l'eau, le talc et la couche vers l'un des coins opposés. Le talc délimite le film et rend visible l'aire qu'il occupe sous la pression du souffle d'air.

(**) Cette expérience ne réussit pas si la substance dissoute est l'acide butyrique, par exemple : les couches d'adsorption de cet acide se forment trop rapidement *derrière* le talc.

de déceler par talquage la couche d'adsorption : l'aire occupée par cette couche, d'abord très faible, augmente avec le temps (16) par le fait que certaines espèces de molécules (acide laurique) se concentrent en surface.

Nous pouvons ainsi concevoir un temps zéro où la composition du liquide en surface est la même qu'au sein du liquide. Quand l'aire de la couche adsorbée cesse d'augmenter, la couche est en équilibre avec la solution : la composition du liquide en surface est alors *différente* de celle qui règne au sein de la solution.

Le taux d'adsorption, par cm² de surface libre de la solution, de substance dissoute, qu'on désigne par Γ, se définit d'après GIBBS (29) en comparant la quantité de substance dissoute contenue dans :

a) une tranche *a* très mince d'aire égale à l'unité et d'épaisseur *e* limitée d'un côté par la surface libre du liquide ;

b) une tranche *b* de même épaisseur et de même aire, prise à l'intérieur de la solution et contenant la quantité $N = eXc$ de soluté (où *c* est la concentration de la solution en moles, en molécules ou en masse par unité de volume).

La quantité N′ de soluté contenue dans la tranche *a* sera différente de N.

Sans faire aucune hypothèse sur l'épaisseur e_0 de la zone qui est le *siège* de l'adsorption, il suffira de prendre $e > e_0$ pour que l'adsorption $\Gamma = N' - N$ soit indépendante de la valeur de *e*. Il arrive souvent qu'une accumulation considérable se fasse à la surface des solutions *extrêmement diluées*, de telle sorte que $N' \gg N$; Γ peut alors être confondu avec la quantité de substance effectivement accumulée par cm² de surface libre ($\Gamma \approx N'$).

Imaginons le processus inverse de l'adsorption : une couche de substance soluble (acide laurique) est étalée sur le solvant pur (eau). Il n'y a pas équilibre entre couche et support. Les molécules vont peu à peu quitter le film pour se dissoudre (désorption) et l'aire de la couche, décelée par le procédé de talquage (voir note § 1), diminuera de plus en plus.

4. Propriétés générales des couches superficielles.

a) *Définition de l'isotherme.* La courbe de compression isotherme (ou plus simplement *l'isotherme*) représente la pression exercée par une couche en fonction de *l'aire* qu'elle occupe, à une température donnée.

Pour une *couche d'étalement*, elle se mesure directement.

Pour *une couche d'adsorption*, on peut partir (voir mémoire suivant) de la courbe d'adsorption (voir § 5).

b) *Changements d'états superficiels.* Les couches superficielles d'étalement (2), (3), (4), ou d'adsorption (27) peuvent présenter des transformations de phase qui apparaissent sur les isothermes. Dans le domaine des grandes dilutions l'isotherme ressemble à celle d'une vapeur à deux dimensions (état gazeux) ; la compression amène une *condensation* caractérisée par un palier de condensation. Si l'on comprime encore, la pression monte, le film peut présenter d'autres états (« liquide-lâche », « liquide-serré » ou « solide »), sensibles aux variations de la température, du pH du support et de la structure moléculaire.

c) *Autres propriétés.* Les couches superficielles d'étalement et d'adsorption possèdent une viscosité superficielle particulière [JOLY (39), (40)] et de ce fait exercent des effets mécaniques sur le liquide sous-jacent (frottement et entraînement) [MÉRIGOUX (46), SCHULMAN et TEORELL (57)]. Elles peuvent modifier le potentiel de passage à la surface de l'eau FRUMKIN (28), SCHULMAN et RIDEAL (56), ADAM et HARDING (6), etc...], l'ellipticité de la lumière polarisée par réflexion [BOUHET (15)], les qualités de mouillage des solides par les liquides [HARKINS et FOWKES (37), L. P. GUASTALLA (35), H. L. ROSANO (55)].

Certaines couches superficielles composées de deux substances différentes présentent des propriétés de stabilité et de compressibilité très particulières, si on les compare à celles de leurs composants [cf. ADAM (7)]. On admet, dans ces conditions que les substances donnent naissance à un complexe superficiel, appelé « mixte ».

Certains films d'étalement peuvent être prélevés en couches multiples sur des plaques solides [BLODGETT (13)].

5. Généralités sur le phénomène d'adsorption.

On peut suivre la formation des couches d'adsorption en mesurant, au tensiomètre, la variation de la tension superficielle en fonction du temps. On distingue parmi les valeurs de la tension superficielle aux différents instants : la tension superficielle *dynamique* à l'instant zéro avant toute adsorption et la tension superficielle *statique* (à l'équilibre).

La tension d'équilibre et le temps nécessaire pour l'atteindre varient avec la concentration de la solution étudiée.

La *courbe d'adsorption* représente les variations de la tension superficielle *statique* en fonction de la concentration de la *solution*.

6. Premiers travaux sur les couches d'étalement et d'adsorption.

a) *Couches d'étalement*. Henri DEVAUX ([22]) signala en 1888 les mouvements du camphre sur l'eau. Lord RAYLEIGH ([54]) étudia systématiquement les modifications de la tension superficielle de l'eau par une couche d'huile. En admettant que la couche était formée de molécules jointives flottant sur l'eau et en mesurant l'encombrement superficiel, il obtint un bon ordre de grandeur des diamètres moléculaires et de l'épaisseur de la couche monomoléculaire. Contemporaine de Lord RAYLEIGH, Agnès POCKELS ([51]) mit au point un grand nombre de techniques permettant d'étudier ou de déceler les couches. Elle compara la pression superficielle à une pression osmotique.

b) *Couches d'adsorption*. Vers 1870-1880, A. DUPRÉ ([24]) remarqua que les tensions superficielles des solutions aqueuses de savon sont inférieures à la tension superficielle de l'eau et fit l'hypothèse d'une pellicule superficielle très mince. Vers la même époque E. DUCLAUX ([23]) observa la même propriété pour les solutions d'alcools aliphatiques et il montra que les abaissements de tension superficielle (activité capillaire) augmentent en fonction du poids moléculaire et de la concentration du corps dissous.

Ces travaux suggérèrent à GIBBS ([29]) (1878) une théorie purement thermodynamique qui lui permit de prévoir qu'un corps dissous *abaissant la tension superficielle du solvant* doit s'accumuler à la surface *(adsorption positive)*. Inversement, les solutions de corps qui augmentent la tension superficielle du solvant sont plus pauvres à la surface qu'en profondeur *(adsorption négative)*. GIBBS déduisit une relation qui permet le calcul des taux d'adsorption Γ et que je transcrirai en langage thermodynamique moderne. Soient $d\gamma$ l'abaissement de la tension superficielle du solvant pour une variation da de l'activité a du corps dissous, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et Γ la quantité adsorbée exprimée en moles par cm².

$$\Gamma = -\frac{a}{RT}\left(\frac{d\gamma}{da}\right)_{T,p} \qquad (I, 2)$$

TRAUBE ([61]) (1891) mesura les abaissements de la tension superficielle de l'eau, en particulier dans les solutions aqueuses diluées, des premiers termes de la série des acides gras à chaîne droite (acétique, propionique, butyrique, valérique et caprylique). Il remarqua que :

a) pour un acide donné la tensioactivité ou abaissement de tension varie proportionnellement à la concentration de la solution ;

b) le coefficient de proportionnalité de la tensioactivité est multiplié par 3 quand on passe d'un acide à son homologue supérieur.

SZYSZKOWSKI ([60]) (1908) étendit les mesures de TRAUBE aux solutions plus concentrées et proposa une équation empirique qui se réduit à la loi de TRAUBE aux très grandes dilutions. Soient γ_0 et γ les tensions superficielles du solvant pur et de la solution, C une constante, c la concentration de l'acide gras en mole/litre et A une constante spécifique de la longueur de la chaîne de l'acide :

$$\gamma_0 - \gamma = C\,\gamma_0 \log\left(1 + \frac{c}{A}\right) \qquad (I, 3)$$

Le paramètre A, proportionnel au coefficient de TRAUBE est divisé par 3,1 quand on passe d'un acide gras à son homologue supérieur.

Il était évident que l'application de l'équation de GIBBS aux mesures de tension superficielle des solutions devait fournir des renseignements sur la structure des surfaces. Mais il fallait d'abord la vérifier. Quelques tentatives dans ce sens sont décrites dans un mémoire qui suit.

7. Relation entre les couches d'étalement et d'adsorption. Travaux de Langmuir.

LANGMUIR ([41]) apporta en 1917 une contribution importante à l'étude expérimentale des films et à la connaissance de leur structure. L'appareil de zéro qu'il construisit permit de mesurer *directement* les pressions superficielles des couches d'étalement.

Il étudia par compression les alcools et les acides à longue chaîne (de 14 à 34 atomes de carbone), étalés par gouttes de solutions dans un solvant volatil. Il remarqua que la limite inférieure de l'aire moléculaire est indépendante de la longueur de la chaîne mais dépend de la nature du groupe polaire. Il en conclut que les couches sont monomoléculaires et que l'orientation des molécules est perpendiculaire à la surface de l'eau.

Il calcula ensuite, par l'équation de GIBBS appliquée aux données de TRAUBE et SZYSZKOWSKI, le *taux d'adsorption* des acides gras inférieurs. A partir de ce taux, il trouva que la valeur limite inférieure de l'*aire moléculaire* (31 Å²) est indépendante de la longueur de la chaîne et comparable à celle de l'aire occupée par une molécule d'acide gras étalé. Il en conclut que la couche d'adsorption, elle aussi, était monomoléculaire.

En identifiant l'abaissement de la tension superficielle de l'eau à la pression superficielle de la couche adsorbée (voir paragr. 2), l'étude ci-dessus permit à LANGMUIR de tracer l'isotherme de la couche adsorbée des acides gras légers. Dans le domaine des grandes dilutions, cette couche obéit à la loi des gaz parfaits à deux dimensions.

Dans le même domaine, LANGMUIR interpréta de deux manières l'équilibre d'adsorption :

1. comme équilibre cinétique (le nombre de molécules s'adsorbant librement par unité de temps et de surface est égal au nombre de molécules se désorbant librement dans les mêmes conditions) ;

2. comme distribution d'un corps dissous entre deux phases, la solution et une phase superficielle, dont l'épaisseur serait de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires.

L'interprétation 2. lui permit, par un calcul thermodynamique, de montrer que la différence de tensioactivité et d'adsorbabilité de deux substances tient à la différence entre leurs énergies d'adsorption, et de calculer à partir des courbes de tensioactivité des acides gras l'énergie d'adsorption des groupes CH_2 (640 cal/mole).

Bien que les premières mesures (1870) de l'abaissement de la tension superficielle du solvant par les substances dissoutes soient antérieures à la découverte des couches superficielles d'étalement, il faut noter que c'est seulement grâce aux notions acquises par l'étude de ces couches que la structure des surfaces des solutions a pu être abordée par LANGMUIR.

8. Identité de nature des couches d'adsorption et d'étalement.

Le travail de LANGMUIR fut repris, et la technique perfectionnée par ADAM (1) en Angleterre (1921) et MARCELIN (45) en France (1925). ADAM et ses collaborateurs reprirent l'étude des couches d'étalement des acides gras et montrèrent que leurs propriétés varient régulièrement en fonction de leur poids moléculaire.

Parallèlement, FRUMKIN (27) (1925) publia des mesures de tension superficielle de solutions aqueuses des acides gras, caprylique, caprique et laurique, moins solubles que ceux étudiés par SZYSZKOWSKI. SCHOFFIELD et RIDEAL (58) (1926) appliquant l'équation de GIBBS aux données de FRUMKIN purent construire les isothermes des couches d'adsorption de ces acides et montrèrent la continuité entre l'état de couche adsorbée et étalée et l'influence de la longueur de la chaîne sur l'état de la couche. ADAM (5) (1926) constata l'identité de ces deux états pour une même substance : l'acide laurique.

9. Etudes antérieures du mécanisme de l'adsorption et de la désorption sur les surfaces liquides.

FRUMKIN (27) (1925) remarqua que la formation des couches superficielles d'adsorption d'acide laurique n'est pas instantanée. La courbe représentant la pression superficielle de la couche en fonction du temps, décèle les transformations de phase observées sur la courbe de compression d'une couche d'étalement.

LANGMUIR et SCHAEFFER (42) (1937) remarquèrent que les lois expérimentales de l'adsorption des ions Ba et Al sur des couches d'acide stéarique peuvent s'interpréter à l'aide de l'hypothèse d'une adsorption régie par la diffusion des molécules du sein de la solution vers la surface. La diffusion aurait lieu à l'intérieur d'une zone de liquide calme rendue assez mince (environ 0,01 mm) par l'agitation énergique du support liquide.

Citons encore les travaux de BOND et PULS (14), de J.J. TRILLAT et R. VAILLE (62, 63, 64), de MÉRIGOUX et AUBRY (47) et d'ADDISON (8) ainsi que le travail de POSNER et ALEXANDER (52), qui étudièrent l'adsorption pendant des temps très courts, et le travail théorique de WARD et TORDAI (65) qui firent l'hypothèse d'un équilibre instantané entre les couches superficielles et la région de solution immédiatement sous-jacente, mais furent amenés à rejeter cette hypothèse pour adopter celle d'une barrière empêchant l'adsorption des molécules [WARD (66)].

En ce qui concerne la désorption, LYONS et RIDEAL (43) étudièrent l'évolution de l'acide palmitique maintenu sous pression constante sur un support alcalin ; ils considérèrent cette évolution comme une réaction superficielle aboutissant à la formation d'un double feuillet de savon acide et non une désorption. La désorption de l'alcool octylique a été étudiée à aire constante par ADDISON et HUTCHINSON (9).

10. Objet du présent travail.

Si, dès 1917, LANGMUIR a abordé le problème de l'équilibre entre la solution d'un corps tensioactif et sa couche d'adsorption, l'étude de la désorption des couches d'étalement légèrement solubles et le problème de la stabilité des couches insolubles n'avait pas jusqu'à présent été posé encore d'une manière précise.

On admet, depuis LANGMUIR, que l'équilibre entre une couche formée par adsorption et la solution sous-jacente peut s'expliquer par la compensation numérique de la désorption libre et de l'adsorption libre. On admet aussi que la couche superficielle *d'adsorption* (pour une substance soluble) et *d'étalement* (pour une substance insoluble) est monomoléculaire et que les molécules qui la constituent peuvent être représentées par des bouées flottant à la surface du support liquide [cf. ADAM (7), MARCELIN (45)]. Mais on n'avait jamais tenté de vérifier si l'équilibre des films d'étalement stables de molécules à longues chaînes était un véritable équilibre

thermodynamique avec une solution sous-jacente extrêmement diluée, comme celui des films d'adsorption formés par les molécules à chaînes courtes. On pourrait même se demander si dans le premier cas n'intervenait pas une barrière de potentiel, conduisant à des états métastables.

La question ne pouvait être résolue que par l'étude de substances comme l'acide laurique, qui se trouvent à la limite des solubilités mesurables et qui peuvent par conséquent être observés en films d'adsorption et d'étalement. L'existence d'une barrière de potentiel peut être mise en évidence par l'étude de la cinétique de la désorption et par l'étude de l'équilibre d'adsorption que j'ai entreprises.

***

II. — MATÉRIEL EXPÉRIMENTAL

1. Technique manométrique.

Les deux définitions de la pression superficielle (chap. I, paragr. 1 et 2) sont à la base de deux techniques de mesure de cette propriété.

A. **Méthode tensiométrique.** En principe, tout appareil qui permet la mesure de la tension superficielle ou interfaciale doit pouvoir servir à déterminer la pression de la couche superficielle d'étalement ou d'adsorption.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de la tension superficielle : la méthode de la lame [Wilhelmy ([67])], celle de l'arrachement d'un fil de platine à travers la surface, celle de l'ascension capillaire (antérieure au XVIIe siècle), celle de la goutte pendante, celle de la pression maximum d'expulsion d'une bulle, du jet oscillant, etc... (*).

Parmi ces méthodes, deux seulement permettent l'étude des propriétés des grandes surfaces et l'étalement de couches superficielles : la méthode de Wilhelmy dite « de la lame » adoptée par Frumkin ([27]), Dervichian ([20], [21]), Dognon et Abribat ([25]), Gougerot ([30]) et Pouradier ([53]), et celle de Lecomte du Nouy ([44]) (méthode de l'arrachement) adoptée par Alexander ([10]). La méthode de la lame est rigoureusement statique et, de ce fait, préférable à la méthode d'arrachement qui perturbe la surface au moment de la mesure.

Au cours de ce travail, les pressions des couches d'adsorption ont été déterminées par mesures de tension superficielle au tensiomètre de Dognon-Abribat (**) dont voici le principe.

Au moment de la mesure, la lame de platine dépoli L (représentée par la tranche) est maintenue en position d'affleurement à la surface du liquide par la force F. On sait (fig. 3*b*) qu'une lame propre s'entoure alors d'une couche mince de liquide qui s'élève le long de ses faces et remplit les pores du dépoli. L'angle de contact du liquide et de la lame est nul dans ces conditions, et la force F est égale : 1. au produit du périmètre de la lame par la tension superficielle γ de la solution plus ; 2. le poids du liquide attaché aux pores de la lame plus ; 3. le poids de la lame sèche.

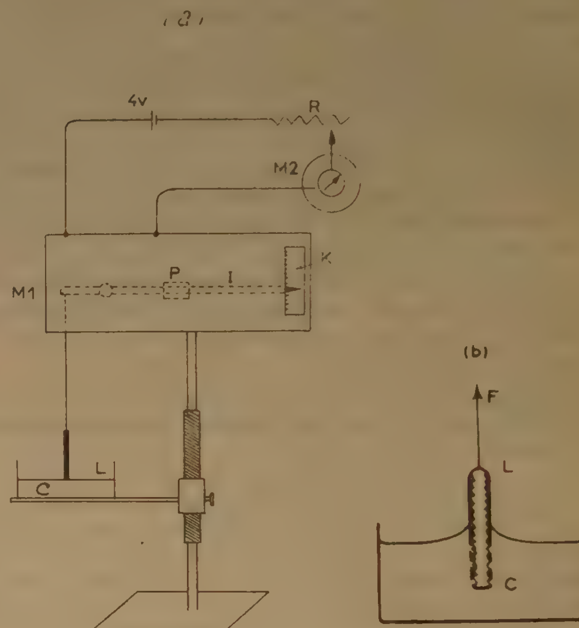


Fig. 3. — Tensiomètre de Dognon et Abribat.

Avant la mesure, la lame sèche est suspendue (fig. 3 *a*) comme à un fléau d'une balance, à l'aiguille hozirontale I d'un milliampèremètre M_1 que l'on ramène à la position horizontale à l'aide du contrepoids P. En soulevant le liquide C à étudier on amène la surface au contact de la lame L. Elle se mouille et elle est « happée » par le liquide. L'équilibre de la balance est rompu.

On ramène alors l'aiguille I à sa position horizontale de zéro en modifiant à l'aide du potentiomètre R le courant qui passe dans le milliampèremètre M_1. Au moyen d'un deuxième milliampèremètre M_2 on mesure l'intensité de ce courant qui nous donne la valeur de la force F. La position de l'aiguille de la balance est repérée par rapport à un cadran K devant lequel elle se déplace ; une loupe permet de déterminer avec plus de sureté la position exacte

(*) Dans leurs livres Adam ([7]) et Bikerman ([12]) passent en revue un grand nombre de ces techniques.
(**) Modèle de série (Prolabo).

de l'aiguille. La précision de cet appareil est de l'ordre de 0,05 dyne/cm.

Le fait de ramener l'aiguille à l'horizontale (fig. 3 *a*) place automatiquement le bord inférieur de la lame dans le plan horizontal de la surface liquide libre. La poussée d'ARCHIMÈDE (fig. 3*b*) est nulle et on n'a pas à en tenir compte.

Si l'on sort la lame de l'eau, la petite goutte de liquide qui reste fixée à la surface augmente légèrement son poids. On ne trouverait pas le même zéro que pour la lame sèche, mais comme les mesures faites ont été des mesures comparatives, l'erreur est éliminée.

Le liquide à étudier est placé dans un critallisoir C (fig. 3*a*). Un cadre en mica paraffiné flotte à sa surface. Pour mettre la solution à l'abri des poussières et de l'évaporation, on couvre le cristallisoir, de façon à permettre toutefois le déplacement de la tige de la lame L.

B. Méthode différentielle (appareils de type Langmuir).

La méthode différentielle remplace deux mesures de la tension superficielle par une seule mesure directe de la poussée F exercée sur la barrière B de longueur l (fig. 1) ; la pression est alors $p = F/l$. Sur ce principe sont basés deux sortes d'appareils : les appareils de zéro et les manomètres superficiels à lecture directe.

a) *Appareils de zéro.* A la poussée F de la couche sur la barrière B on oppose le couple de torsion d'un fil horizontal [1, 41] ou vertical [45]. MARCELIN [45] délimita la couche par un cadre en mica paraffiné.

b) *Manomètres superficiels à lecture directe.* J. GUASTALLA a conçu deux types de manomètres superficiels à lecture directe.

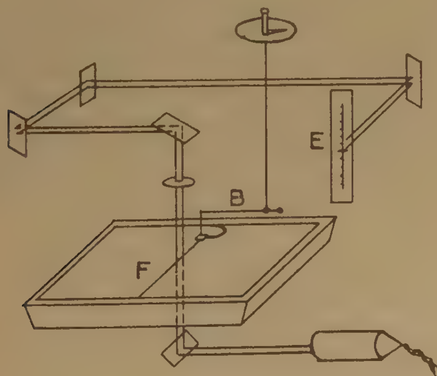


Fig. 4. — Micromanomètre superficiel.

1. *Micromanomètre à fil tendu* [32] (fig. 4). Un fil de torsion vertical porte un bras de levier horizontal B qui maintient sous tension connue, à la surface du support liquide, un fil de soie vaseliné F qui remplace la barrière B (fig. 1). Une boucle de soie assure l'étanchéité des compartiments. Elle ne joue aucun rôle dans la mesure de la pression.

Sous l'effet d'une pression superficielle, le fil de soie F tendu, s'incurve. Pour de petites courbures le déplacement du milieu du fil est proportionnel à la pression. On observe ce déplacement en projetant l'image agrandie du fil sur une échelle graduée E. Quand la cuve est transparente on éclaire le fil à travers la cuve. Lorsqu'elle ne l'est pas, on place sous la partie médiane du fil un flotteur porteur d'une aiguille verticale, dont l'image grossie dix fois est projetée sur l'échelle graduée E.

2. *Manomètre superficiel à suspension pendulaire* [33] (fig. 5). Le cadre en mica paraffiné est séparé en deux compartiments A et A′ au moyen de la barrière B. Les fils de soie vaselinés F_1 et F_2, assurent l'étanchéité de la séparation entre A et A′. La partie horizontale de la pièce pendulaire P est

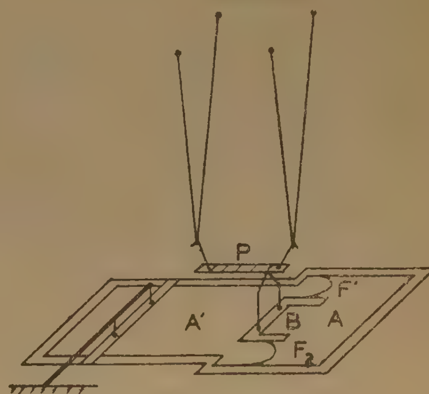


Fig. 5. — Manomètre superficiel.

transparente et porte quelques traits gravés distants de 1 cm (à 0,01 mm près). On la suspend par ses deux extrémités à deux fils en forme de V fixés au plafond de la cage de l'appareil. Sous la pression d'un film en A′ la barrière B se déplace en entraînant P sur une distance proportionnelle à la poussée de la couche.

On observe le déplacement horizontal de la pièce pendulaire P en projetant sur une échelle graduée l'image grandie 10 fois des traits gravés sur cette pièce.

Au cours du présent travail, ce manomètre a été utilisé à plusieurs sensibilités (0,1 ; 0,05 et 0,025 dyne/cm) en faisant varier le poids de P.

Discussion des méthodes de mesure de la pression superficielle.

Dans le cas d'un film insoluble la méthode tensiométrique et la méthode différentielle peuvent servir indifféremment à la mesure de la pression superficielle. Si l'on étale un film dans le compartiment A' (fig. 5) la surface du compartiment A reste propre. Par contre s'il s'agit d'une couche superficielle d'adsorption, l'adsorption ayant lieu sur les deux surfaces A et A', la méthode différentielle n'est généralement pas utilisable, et c'est la méthode tensiométrique qu'il faudra employer.

Les deux techniques manométriques, appareils de zéro et à lecture directe, sont équivalentes pour les couches stables bien que le deuxième type d'appareil soit plus commode à cause de la rapidité des lectures. Dans le cas des couches superficielles instables l'appareil à lecture directe est indispensable, car la rapidité des lectures permet de suivre très exactement l'évolution dans le temps de la couche superficielle et, si on le désire, d'extrapoler les pressions superficielles à l'instant zéro.

2. Dispositif de chauffage.

J'ai adapté au manomètre superficiel à lecture directe un système de chauffage réglable.

On trouve dans la littérature quelques autres systèmes de chauffage : ADAM et JESSOP ([2], [3], [4]) plongent leur cuve dans un bain, NUTTING et HARKINS ([50]) placent la cuve dans un récipient à double paroi dans laquelle ils font circuler de l'eau chaude, et disposent le tout dans un thermostat à air. ANDERSON, STÄLLBER-STENHAGEN et STENHAGEN ([11]) font circuler de l'eau chaude dans les doubles parois de leur cage et dans un serpentin qui traverse le liquide de la cuve contenant le liquide support.

Le système (fig. 6) que j'ai utilisé, consiste à chauffer simultanément l'eau de la cuve C et l'air de la cage, et à mesurer, à l'aide d'un thermocouple les températures en divers points voisins de la surface dans l'eau et dans l'air.

La cuve C plonge dans une deuxième cuve C' à double parois où circule en circuit fermé l'eau du réservoir R maintenue à température constante et homogène grâce à la résistance K, au thermomètre à contact Th_1, au relai S_1 et au barbotage d'air A.

Le chauffage de l'air contenu à l'intérieur de la cage est assuré indépendamment de celui du liquide support par quatre ampoules électriques L_1, L_2, L_3, L_4 (fig. 7). Il est réglé par le relai S_2 et le thermorégulateur Th_2 placé au-dessus de la couche. On chauffait l'air comprimé utilisé au nettoyage de la surface du liquide support, en le faisant passer dans un serpentin de cuivre N immergé (fig. 6) dans R.

Le système de chauffage permet de maintenir constantes à ± 0,1° C près les températures respectives de l'air et de l'eau. Néanmoins ces températures ne sont pas égales, la température prise dans l'air à environ 1 cm au-dessus de la surface est supérieure à celle prise dans l'eau, d'environ 1° à 1,5° C. Ceci peut être dû soit à un refroidissement de l'eau par évaporation soit à une remontée d'air chaud et à l'établissement d'un régime de température dans l'air : ce régime pourrait disparaître si on agitait l'air, mais l'agitation perturberait le balancier P (fig. 5) qui doit être à l'abri des courants d'air.

3. Mesure de la température superficielle.

Elle a été faite avec le thermocouple (cuivre-constantan) en fils très fins (diamètre : constantan 0,10 mm, cuivre 0,04 mm) et avec un galvanomètre très sensible étalonné préalablement pour de faibles différences de température (1 à 2,5° C connues à 0,1° C près).

On plonge les soudures P_1 et P_2 (fig. 8) dans l'eau contenue dans un cristallisoir C, la surface de l'eau étant couverte d'acide oléique. On laisse fixe P_1, on élève graduellement P_2 en lui faisant traverser la surface et on suit les déviations du galvanomètre G. J'ai porté (fig. 9) les différences de températures entre P_1 et P_2 en fonction de la position de P_2 par rapport à la surface du liquide. Il semble que la température de la surface soit celle de l'eau. Cette observation n'est pas surprenante, l'eau conduisant la chaleur beaucoup mieux que l'air (environ 10 fois).

4. Substances employées au cours de cette étude.

Support liquide.

Les mesures ont été faites sur HCl 0,01 M (acide pur pour analyse). L'acide chlorhydrique a été dissous dans l'eau deux fois distillée. *Acide laurique.* L'acide laurique a été préparé par M. BOLLE ([17]) (*) à l'état très pur, par hydrolyse du savon de lithium purifié par cristallisations successives. *Acide myristique.* Il a été préparé au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de Mme RAMART.

L'ether de pétrole a été distillé trois fois : la fraction utilisée passant de 60-70° C.

Les surfaces liquides ont été nettoyées à l'aide de la technique du talquage, du souffle d'air et du vide de J. GUASTALLA ([31]) et FAHIR EMIN ([26]).

(*) Je remercie vivement M. BOLLE pour les substances qu'il a eu l'amabilité de mettre à ma disposition.

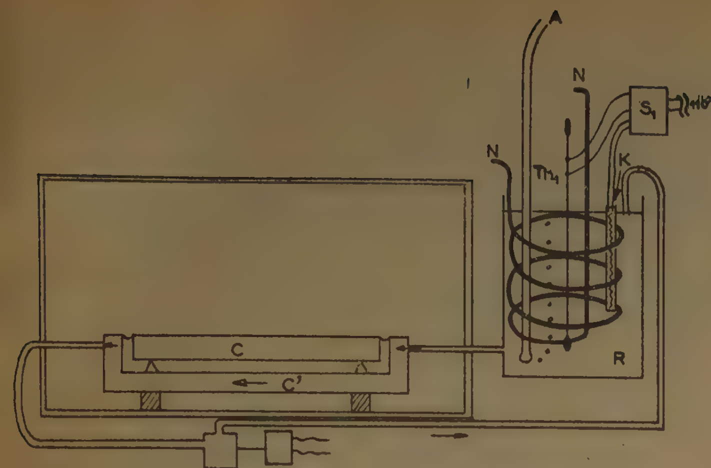


Fig. 6. — Dispositif de chauffage du support liquide.

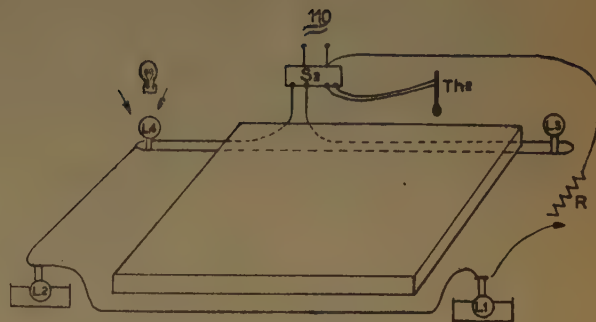


Fig. 7. — Dispositif de chauffage de l'air de la cage du manomètre superficiel.

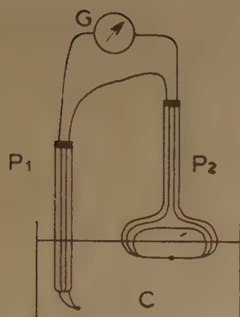


Fig. 8. — Mesure de la température de la surface.

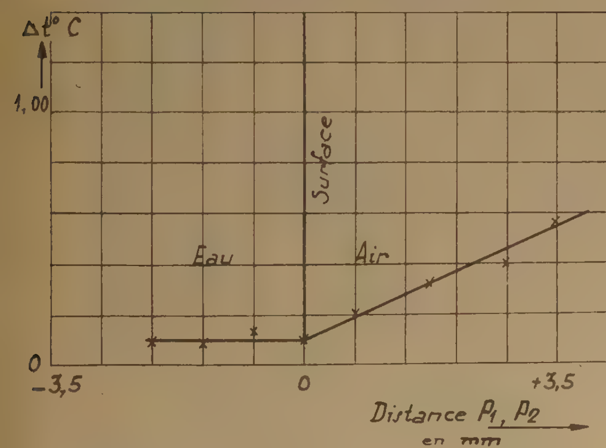


Fig. 9. — Température dans la région superficielle.

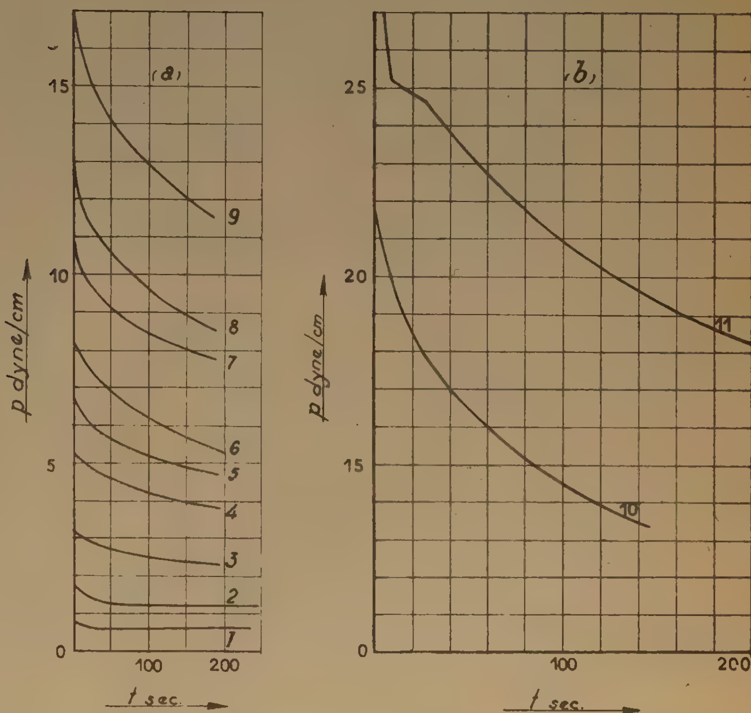


Fig. 10. — Variation de la pression superficielle en fonction du temps. Acide laurique étalé sur HCl 0,01 M à 20° C. Les courbes I à II correspondent aux aires moléculaires initiales égales à : 61 ; 49,7 ; 40,2 ; 37,1 ; 35,5 ; 34 ; 32 ; 31,1 ; 28,6 ; 27,1 ; 22,6 Å².

5. Etalement des couches superficielles.

A l'aide d'une micropipette étalonnée on dépose un volume connu d'une solution titrée d'un corps à étudier dans un solvant volatil *(si possible non miscible à l'eau).*

Il reste à savoir si les solvants, si volatils soient-ils, s'évaporent entièrement de la couche superficielle, en laissant subsister celle-ci.

6. Technique de compression d'une couche d'étalement.

A. *Couche stable.* La solution titrée du corps à étudier est déposée sur toute la surface disponible du compartiment A′ (fig. 5). Après évaporation du solvant (on attend 3 ou 6 minutes, suivant que le solvant est l'éther de pétrole ou le benzène) on comprime la couche.

B. *Couche instable.* Au cours de ce travail, j'ai été amenée à étudier des films légèrement solubles dont la pression diminue en fonction du temps. La technique doit alors être rapide. Ici chaque point de la courbe de compression correspond à un étalement de film distinct : la couche est comprimée *après la disparition de la goutte* jusqu'à une aire donnée. L'appareil à lecture directe permet de suivre et de tracer en fonction du temps la diminution de la pression de la couche. L'extrapolation de ces courbes à l'instant zéro donne la pression p_0 exercée par la *totalité* de la quantité déposée (compte tenu des molécules disparues par dissolution).

Deux méthodes d'extrapolation ont été employées au cours de ce travail :

a) méthode graphique ([48]). La courbe de variation de la pression en fonction du temps a été extrapolée au temps zéro (fig. 10*a* et 10*b*).

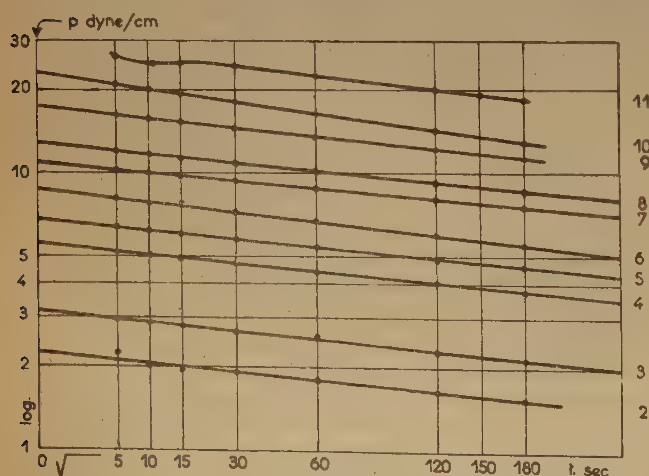


Fig. 11. — Variation de la pression superficielle en fonction du temps. (Représentation graphique : $\log p = f(\sqrt{t})$ des courbes de la figure 10).

b) méthode théorique ([59]). Deux lois d'extrapolation trouvées à partir de l'interprétation du phénomène de désorption ont été proposées :

1. extrapolation du *logarithme de la pression* en fonction de la racine carrée du temps ([59]). L'avantage de celle-ci sur la méthode *a* est évident (fig. 11).

2. extrapolation de la *pression* en fonction de la racine carrée du temps ([36]) (valable pour des couches très lentement solubles).

* * *

III. — RÉTENTION DU SOLVANT FILMS STABLES ET INSTABLES EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS

1. Adsorption et rétention des solvants organiques par la surface d'une solution aqueuse.

Adam et Jessop ([2]) ont remarqué que le benzène étalé à la surface de l'eau laisse une couche qui exerce une pression de l'ordre du dixième de dyne. Ils ont recommandé comme solvant d'étalement l'éther de pétrole (fraction distillant entre 60 et 70° C), plus volatil, et qui n'exerce après 2 minutes qu'une pression de 0,003 dyne/cm. D'après ces auteurs, le comportement du benzène vis-à-vis de l'eau serait dû à son caractère d'hydrocarbure non saturé et faiblement polaire (hypothèse qui nous semble contestable).

Micheli ([49]) a montré que les vapeurs de benzène ainsi que celles des substances paraffiniques, pentane, hexane, heptane s'adsorbent à la surface de l'eau : à pression partielle égale l'adsorption du benzène serait supérieure à celle des paraffines.

L'effet des vapeurs organiques (benzène, iso-hexane, hexane et tétrachlorure de carbone) sur une couche superficielle d'acide stéarique a été étudié par Dean et Fa Si Li ([19]). A pressions partielles égales, les quantités des différentes vapeurs adsorbées augmentent dans l'ordre suivant : tétrachlorure de carbone, hexane, iso-hexane, benzène. D'autre part, lorsque ces vapeurs sont à leur pression de saturation, l'adsorption de leurs molécules par la couche produit son *expansion* (de l'état solide à l'état liquide-lâche), la pression de vaporisation *superficielle* augmente, et la quantité de vapeur adsorbée paraît être indépendante de la densité superficielle d'acide stéarique (entre 29,4 et 94 Å²/moléc.). Ces auteurs ne se préoccupent pas de la reversibilité du phénomène.

Ayant à préparer des couches superficielles par étalement des gouttes de solutions dans des solvants organiques, j'ai cru nécessaire de m'assurer que ces derniers n'étaient pas retenus par la couche, même après la disparition de leurs vapeurs.

Des mesures de tension superficielle m'ont montré que si l'on étale 4 à 5 gouttes de solvant pur sur une surface d'environ 150 cm² d'eau très propre, on n'observe, après 30 secondes, aucun abaissement de tension superficielle supérieur à 0,05 dyne/cm. Je n'ai pu remarquer de différences appréciables entre les comportements des deux solvants.

J'ai ensuite étudié qualitativement, vers 20° C, l'effet des vapeurs des mêmes solvants sur une couche d'acide myristique à l'état condensé, étalée sur un support d'eau acidulée (HCl 0,01 M) à des pressions superficielles allant jusqu'à 5 dynes/cm. Une atmosphère de vapeurs organiques a été créée au-dessus de la couche en plaçant un flacon à barbotage, contenant le solvant à étudier, dans la cage du manomètre superficiel et en faisant passer un courant d'air filtré. J'ai ensuite tracé (fig. 12) des

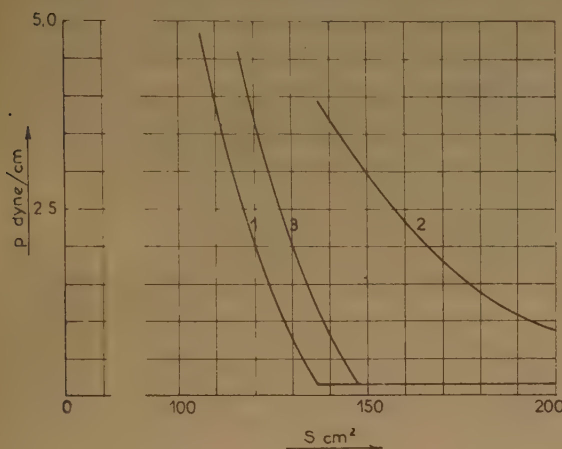


Fig. 12. — Adsorption du benzène par la couche d'acide myristique (C_{14}). Vapeur : benzène. 1. Couche d'acide C_{14} ; 2. Couche d'acide C_{14} + benzène, en présence de vapeur de benzène ; 3. Couche d'acide C_{14} + benzène (après avoir chassé les vapeurs de benzène).

courbes de compression de l'acide myristique, étalé à partir du cristal (courbe 1), en présence des vapeurs de benzène (courbe 2), après avoir chassé ces vapeurs en aérant convenablement la cage (courbe 3). Il ressort de cette série de courbes que *l'adsorption du benzène n'est pas reversible.* La courbe 3 montre, par rapport à la courbe 1, un « gonflement » systématique de la couche (de 9 à 10 cm²) « gonflement » qui persiste plus de 5 minutes après que l'on ait chassé les vapeurs de benzène.

Une série d'expériences analogues faites avec l'éther de pétrole à la place du benzène ont montré que les courbes 1 et 3 correspondantes se superposent à l'erreur d'expérience près, c'est-à-dire qu'une fois les vapeurs chassées, les molécules paraffiniques, adsorbées par la couche s'évaporent rapidement. Il s'agit ici d'une *adsorption reversible.*

On pourrait donc supposer que la lenteur de la désorption du benzène serait due à des forces plus grandes et peut-être d'une autre nature que dans le cas de l'éther de pétrole, le benzène se fixerait à la surface de l'eau couverte de film, grâce à la polarisation que pourraient subir les molécules de benzène dans le champ électrique de cette surface.

2. Etude de la rétention des solvants par la technique superficielle ([48]).

Elle permet de déterminer rapidement si le solvant d'étalement est retenu dans la courbe superficielle.

On étale, toujours sur la même surface du support liquide, des quantités variables d'acide myristique (on varie le volume de la solution à étaler) et l'on étudie les courbes de compression de ces couches (*). On compare ensuite l'aire que ces quantités différentes occupent sous pression donnée (fig. 13 et 14). On obtient pour chaque pression une droite : les diverses droites correspondent à des pressions de ½, 1... dyne/cm. Si le solvant d'étalement est l'éther de pétrole ces droites passent par l'origine (fig. 14). Dans le cas du benzène les droites extrapolées passent *au-dessus* de l'origine (fig. 13). L'ordonnée de leur intersection avec l'axe vertical augmente très légèrement quand la pression s'élève de 0,5 à 5 dynes.

Interprétation. — On peut envisager qu'au moment de l'étalement la goutte de solution s'étend sur toute la surface et crée juste au-dessus d'elle, pendant un temps très court, une atmosphère locale de vapeur saturante de solvant.

J'ai rappelé ci-dessus que, en l'absence de sa vapeur, l'éther de pétrole s'évapore de la couche superficielle. Dans ces conditions, l'aire occupée par une couche à pression donnée sera égale au produit de l'aire moléculaire σ de l'acide par le nombre n des molécules déposées :

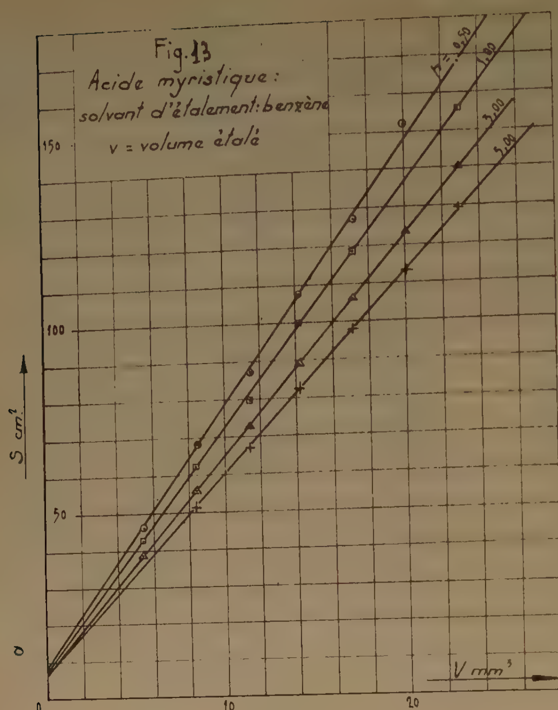
$$S = \sigma\, n \qquad \text{(III, 1)}$$

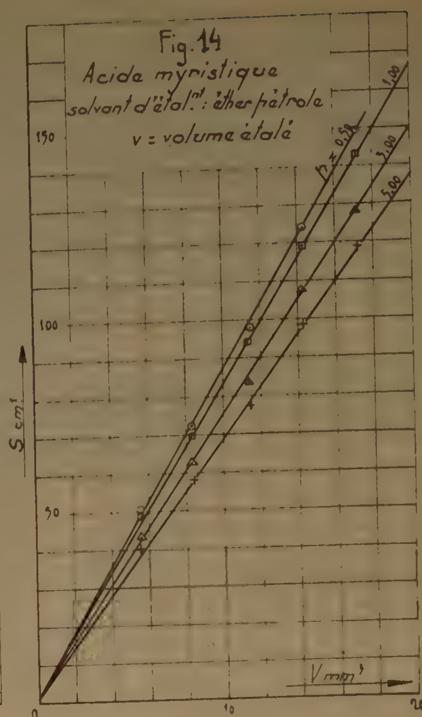
c'est-à-dire proportionnelle à la quantité de solution déposées (**). C'est ce que l'on observe en effet dans ce cas (fig. 14).

Par contre, le benzène utilisé dans les mêmes conditions est retenu (fig. 13) à la surface, en présence du film dont l'aire moléculaire se trouve

(*) Les quantités de solution déposée étant très faibles (au plus 30 mm³) les pressions partielles des solvants dans la cage sont inférieures à 0,1 mm de mercure et la compression du film a lieu dans les conditions de la courbe 3 de la fig. 12.

(**) Des impuretés polaires insolubles présentes dans le solvant modifieraient la pente de la droite (III, 1) sans changer la loi.





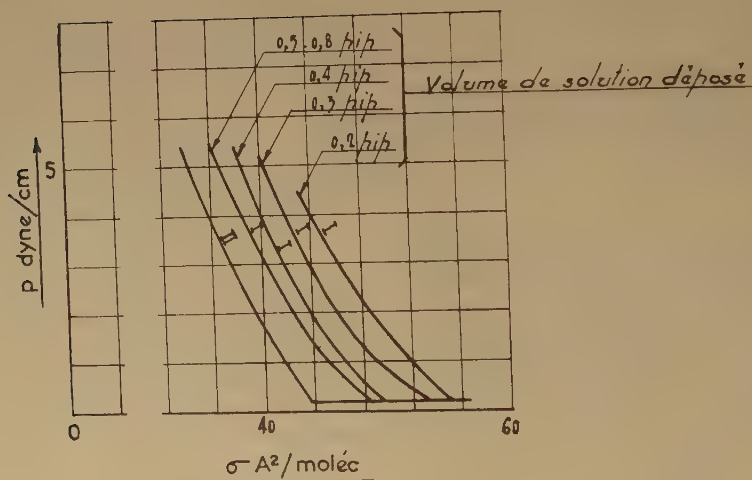


Fig. 15. — Isothermes de l'acide myristique, 19° C, support HCl 0,01M. Solvants d'étalement : *I*) benzène ; *II*) éther de pétrole.

augmentée d'une quantité b qui représente l'aire occupée par le benzène retenu. L'aire totale du film est alors :

$$S = n\sigma' + b. \quad \text{(III, 2)}$$

Les droites que j'ai trouvées expérimentalement (fig. 13) montrent que b est indépendant de la quantité de film déposé (résultat à rapprocher de ceux de DEAN et FA SI LI) (loc. cit).

Cette valeur de b (7 à 10 cm²) est tout à fait comparable au « gonflement » du film (fig. 12). Nous avons vu que ce gonflement, dans le cas de l'adsorption du benzène, n'est pas reversible, et nous avons admis qu'il indique une rétention des molécules de benzène qui seraient plus fortement attirées à la surface que les molécules de carbures aliphatiques.

Ici encore la pente des droites (fig. 13) nous permet de calculer l'aire moléculaire σ' de la substance dans la couche « *mélangée* » et de tracer son isotherme. Mais si pour calculer l'aire moléculaire on utilise l'équation (III, 1) les isothermes obtenues pour des couches de masses différentes étalées en solution benzénique sont systématiquement décalées les unes par rapport aux autres (fig. 15) à cause de la rétention du benzène par la surface liquide. Le décalage est d'autant plus grand que la masse déposée est plus faible, l'aire b occupée par le benzène étant de plus en plus grande par rapport à l'aire totale S.

Une étude analogue à celle qui vient d'être décrite a été faite sur l'acide myristique mais en comprimant *aussitôt après la disparition de la goutte*. J'ai remarqué que, si l'on emploie cette technique, on risque de retenir dans la couche des molécules paraffiniques de l'éther de pétrole mais l'erreur introduite par cette technique est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

3. Isotherme de l'acide laurique.

ADAM ([5]) et HARKINS et FISCHER ([38]) avaient déjà étudié les couches superficielles de l'acide laurique *soluble* dans le support en se servant de la technique mise au point pour les couches *insolubles*.

J'ai mis au point une technique nouvelle appropriée aux couches *solubles* afin de reprendre l'étude de l'isotherme de l'acide laurique sur un support d'eau acidulée (HCl 0,01 M) dans tout le domaine d'existence de cette couche : état gazeux, et état condensé jusqu'à saturation.

A. *Etat gazeux* ([59]).

Pour le domaine gazeux de la couche d'acide laurique les expériences ont été faites à l'aide du micromanomètre à fil tendu par la méthode d'extrapolation (II. 6. B. *b*. 1).

Contrôle de la méthode.

La courbe (fig. 16) représentant la valeur extrapolée p_0 en fonction de la densité superficielle (en g/cm²) se prête au calcul de la masse moléculaire du corps étalé. Il suffit de placer la tangente à l'origine de cette courbe en utilisant le procédé de J. GUASTALLA ([34]) (*). La pente de cette tangente nous donne pour masse moléculaire de l'acide laurique la valeur M = 204. L'erreur est de l'ordre de grandeur de celle qu'on pourrait faire sur la détermination de la masse moléculaire du film insoluble (la masse moléculaire réelle est 200).

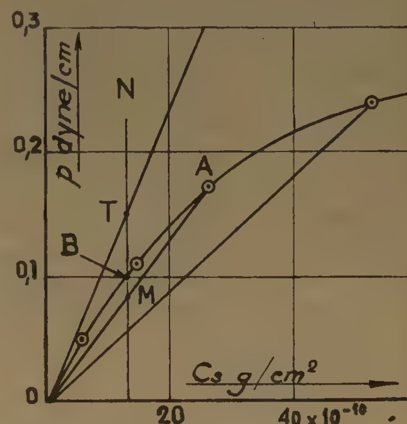


Fig. 16. — Isotherme de la couche d'acide laurique ; état gazeux ; support HCl 0,01M.

Sur la figure 17 sont représentées les valeurs données par ADAM et JESSOP ([3]) à 14-16° C pour une couche étalée sur un support acidulé (HCl 0,01 N). Leurs résultats ont été obtenus en travaillant par points (l'erreur provenant de la dissolution de la couche étant ainsi diminuée).

B. *Etat condensé.*

J'ai tracé à 20° C ± 1 l'isotherme de l'acide laurique à l'aide des valeurs de la pression p_0 obtenues par extrapolation en fonction du temps : méthode (II. 6. B. *b*. 2.). Deux solvants d'étalement ont été employés : l'éther de pétrole et le benzène. Le dernier est retenu par la couche (fig. 18).

(*) Pour tracer la tangente à l'origine d'une courbe de forme $y = ax - bx^{3/2}$, J. GUASTALLA propose la construction suivante. On joint l'origine à un point A de la courbe (figure 16). Au milieu M de ce segment on trace une parallèle MN à l'axe des p. Du point d'intersection B de la courbe et de MN on porte la longueur

$$BT = \frac{MB}{\sqrt{2} - 1}$$

La droite OT est la tangente à l'origine.

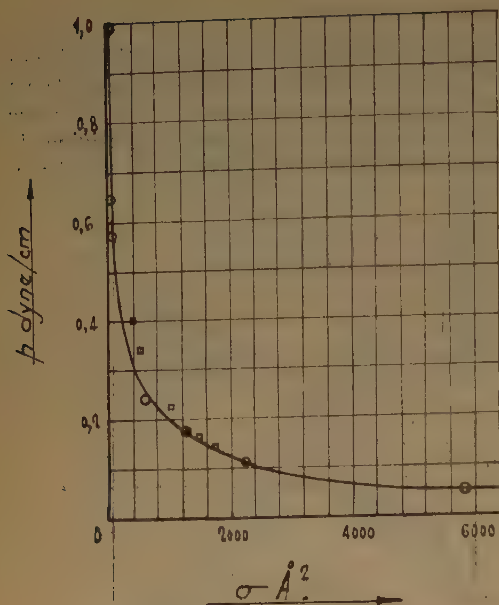


Fig. 17. — Isotherme de l'acide laurique : état gazeux ; support HCl 0,01M ; □ ADAM (14-16° C) ; ○ présent travail (19° C).

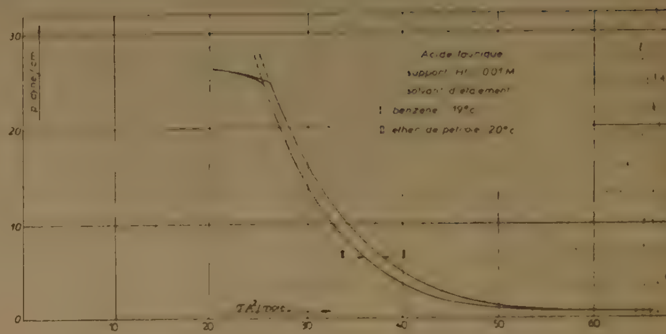


Fig. 18.

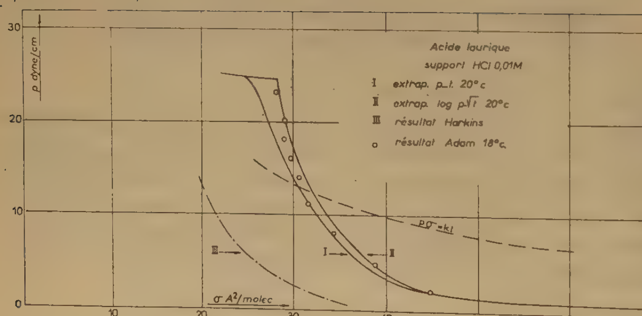


Fig. 19.

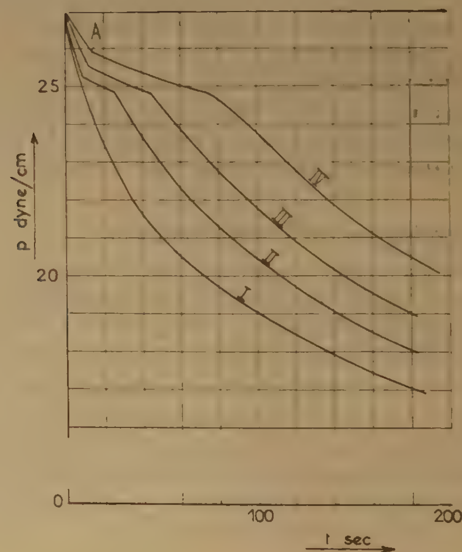


Fig. 20. — Variation de la pression superficielle en fonction du temps. Acide laurique. Solvant d'étalement : benzène. Volume étalé en mm³ : *I*) 22,9 ; *II*) 24,4 ; *III*) 25,8 ; *IV*) 28,7. Concentration de la solution étalée 495 mg/l. Aire de la couche : S = 87, 9 cm² ; 19,5° C.

La variation du pH du support (de HCl 0,01 M à 0,07 N) n'a pas agi sur cette isotherme. Les valeurs de p_0 trouvées par extrapolation au temps zéro, des droites de la figure 11 ont servi à tracer l'isotherme II de la figure 19. Sur la même figure ont été portés les résultats de HARKINS et FISCHER [38] (courbe III, isotherme de l'acide laurique sur HCl 0,01 N et NaCl saturé), obtenues par la technique des couches stables et les données d'ADAM [5] (carrés) obtenues d'une manière analogue à la nôtre. La courbe I représente l'isotherme obtenue par la méthode graphique (fig. 10*a* et 10*b*) (étalement dans l'éther de pétrole).

L'utilité d'une méthode correcte d'extrapolation est rendue évidente après comparaison des courbes I, II, III.

C. *Pression de saturation de la couche d'acide laurique.*

Quel que soit le solvant d'étalement, à partir d'une certaine valeur de la pression superficielle, l'augmentation de la concentration moléculaire superficielle entraîne une modification des lois de variation de la pression en fonction du temps. La figure 20 montre la variation en fonction du temps de la pression de quelques couches de concentration initiale croissante de I à IV. Ces courbes débutent (au point A) par un palier incliné dont la durée *dépend de la quantité* de substance déposée et qui finit toujours *indépendamment* de cette *quantité* aux environs de 25 dynes/cm. La pression au début de ce palier (point A) varie légèrement en fonction de la concentration superficielle. J'ai complété l'isotherme de l'acide laurique (fig. 18 et 19) avec les valeurs des concentrations et pressions superficielles au point A (fig. 20), ce qui m'a donné le palier incliné de la région des pressions élevées.

Retenons la valeur de la pression (25 dynes/cm à 20° C ± 1) au point qui marque la fin du palier incliné (fig. 20). Par ailleurs, la pression de la couche d'adsorption de la même substance en solution saturée (en présence de cristaux) est de 25,5 dynes/cm (voir mémoire à paraître). Le rapprochement de ces deux valeurs nous permet d'affirmer qu'on ne peut pas augmenter la pression superficielle d'une couche étalée d'acide laurique au-dessus de 25,5 dynes/cm à cause de la précipitation superficielle de la substance : phénomène que les auteurs anglais ont appelé « collapse ». La pression du point anguleux de l'isotherme serait probablement la pression de saturation (dite pression d'étalement) de l'acide laurique. Cette valeur est supérieure à celle, p = 22 dynes/cm, qu'ont trouvé directement CARRY et RIDEAL [18] pour un cristal de la même substance déposé à la surface de HCl 0,01 N. Mais il est probable que dans ces conditions on mesure, par suite de la désorption de l'acide laurique, une pression « stationnaire » systématiquement plus faible que celle d'équilibre.

D. *Equation d'état.*

On peut représenter la courbe II de la figure 18 par l'équation d'état proposée par J. GUASTALLA [34] :

$$p = \frac{kT}{\sigma} - \frac{B}{\sigma^{3/2}} + \frac{A}{\sigma^{5/2}} \qquad \text{(III,3)}$$

où A et B sont deux constantes.

L'identification à l'isotherme expérimentale permet de calculer les paramètres A et B. On trouve A = 208.000 et B = 6.950.

D'après J. GUASTALLA on pourrait écrire, si δ est exprimé en molécules par Å², A = 83.500 m², m étant le moment électrique vertical apparent de la molécule du film. On obtient ainsi dans le cas présent m = 1,58 debyes.

Pour de faibles valeurs de la densité superficielle δ on peut écrire approximativement :

$$p = kT\delta - B\delta^{3/2} \qquad \text{(III, 4)}$$

L'identification de la courbe de la figure 17 nous conduit à une valeur de B = 5.560.

L'identification de la courbe II de la figure 19 à l'équation d'état (III, 3) conduit aux valeurs de A = 265.000 et B = 8.200. Le moment apparent électrique vertical serait dans ce cas m = 1,78 debyes le même qu'avait trouvé J. GUASTALLA [34] pour l'acide myristique.

On constate que, pour la couche d'acide laurique, la constante B dans l'équation (III, 3) n'a pas même valeur à l'état gazeux qu'à l'état condensé. Mais il suffit que l'isotherme subisse une très petite modification pour que la valeur des paramètres A et B varie beaucoup. L'écart entre les deux valeurs de B peut être alors justifié par les difficultés et les incertitudes expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. K. ADAM. — *Proc. Roy. Soc.* (1921), **A, 99,** p. 336.
(2) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc.* (1926), **A. 110,** p.423.
(3) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc.* (1926), **A. 112,** p. 362.
(4) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc.* (1926), **A. 112,** p. 376.
(5) N. K. ADAM. — *Chem. Rev.* (1926), **3,** p. 172.
(6) N. K. ADAM et J. B. HARDING. — *Proc. Roy. Soc.* (1932), **A. 138,** p. 411.
(7) N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford University Press)* (1941).
(8) C. C. ADDISON. — *J. Chem. Soc.* (1946), p. 579.
(9) C. C. ADDISON et E. HUTCHINSON. — *J. Chem. Soc.* (1949), p. 3395.
(10) A. E. ALEXANDER. — *Surface Chemistry, Butterworth Sci. Publ.*, London (1949), p. 123.

(11) A. ANDERSON, S. STALLBERG-STENHAGEN et E. STENHAGEN. — *The Swedberg, Almqvist et Wiksells Boktryckeri Ab*, Uppsala (1945), p. 11.
(12) J. J. BICKERMAN. — *Surface Chemistry for Industrial Reseach, Academic Press Inc. Publishers*, New-York (1948).
(13) K. BLODGETT. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1935), **57**, p. 1007.
(14) W. N. BOND et W. N. PULS. — *Phil. Mag.* (1937), (7), **24**, p. 864.
(15) Ch. BOUHET (Thèse), — *Ann. Phys.* (1931), (10), **15**, p. 5.
(16) J. BRIGANDO. — *C. R. Ac. Sc.* (1950). **230**, p. 2098.
(17) M. BOLLE. — *Mémorial des Serv. Chim. de l'Etat* (1948), **34**, p. 337.
(18) A. CARRY et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1925). **A. 109**, p. 301.
(19) R. B. DEAN et FA SI LI. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, p. 3979.
(20) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.* (1935), **6**, p. 221.
(21) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.* (1935), **6**, p. 429.
(22) H. DEVAUX. — *La Nature.* (1888), **777**, p. 331.
(23) E. DUCLAUX. — *Ann. Chim. Phys.* (1878), (5), **13**, p. 76.
(24) A. DUPRÉ. — *Ann. Phys. Chim.* (4) **7**, p. 409 et **9**, p. 379.
(25) A. DOGNON et M. ABRIBAT. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1941), **23**, p. 62.
(26) E. FAHIR (Thèse). — *J. Chim. Phys.* (1930), **27**, p. 34.
(27) A. FRUMKIN. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 466.
(28) A. FRUMKIN. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 485.
(29) J. W. GIBBS. — *Scientific Papers* **1**, 219-37.
(30) L. GOUGEROT et A. DOGNON. — *Bull. Chim. Biol.* (1941), **23**, p. 230.
(31) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1929), **189**, p. 241.
(32) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1938), **206**, p. 993.
(33) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1939), **208**, p. 973.
(34) J. GUASTALLA (Thèse). — *Imprimerie Nationale*, Paris (1948).
(35) P. LINA et J. GUASTALLA. (Thèse).
(36) J. GUASTALLA et J. MICHEL. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, p. 379.
(37) Wm. D. HARKINS et F. FOWKES. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1940), **62**, p. 3377.
(38) Wm D. HARKINS et E. K. FISCHER. — *J. Chem. Phys.* (1933), **1**, p. 852.
(39) M. JOLY. — *J. de Phys.* (1937), **8**, p. 471.
(40) M. JOLY. — *J. de Phys.* (1938), **9**, p. 345.
(41) I. LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1917), **39**, p. 1848 et p. 1883.
(42) I. LANGMUIR et V. J. SCHAEFFER. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 2400.
(43) C. G. LYONS et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1929), **A. 124**, p. 344.
(44) LECOMTE DU NOUY. — *J. Gen. Physiol.* (1919), **1**, p. 521.
(45) A. MARCELIN (Thèse). — *Ann. de Phys.* (1925) (10), **4**, p. 459.
(46) R. MÉRIGOUX (Thèse). — *Ed. de la Revue d'Optique Théor. et Instrumentale* (1938).
(47) R. MÉRIGOUX et M. AUBRY. — *J. Chim. Phys.* (1933), **36**, p. 263.
(48) L. MIBASHAN-SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, p. 548.
(49) J. L. A. MICHELI. — *Phil. Mag.* (1927), **3**, p. 895.
(50) G. C. NUTTING et Wm. D. HARKINS. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1939), **61**, p. 1180.
(51) Agnès POCKELS. — *Nature.* (1931), **43**, p. 437.
(52) A. M. POSNER et A. E. ALEXANDER. — *Trans. Farad. Soc.* (1949), **45**, p. 651.
(53) J. POURADIER (Thèse).
(54) Lord RAYLEIGH. — *Phil. Mag.* (1899). **48**, p. 337.
(55) H. L. ROSANO. — *Thèse, Imprimerie Nationale*, Paris (1953).
(56) J. H. SCHULMAN et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1931), **A. 130**, p. 259.
(57) J. H. SCHULMAN et T. TEORELL. — *Trans. Farad. Soc.* (1938), **34**, p. 1337.
(58) R. K. SCHOFFIELD et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1925), **A. 109**, p. 57. (1926), **A. 110**, p. 167.
(59) L. SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **233**, p. 135.
(60) B. V. SZYSZKOWSKI. — *Zeits. Phys. Chem.* (1908), **64**, p. 385.
(61) I. TRAUBE. — *Ann.* (1891), **265**, p. 27.
(62) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **202**. p. 2134.
(63) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **203**. p. 159.
(64) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *J. Chim. Phys.* (1936), **33**. p. 742.
(65) A. F. H. WARD et L. TORDAI. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, p. 453.
(66) A. F. H. WARD. — *Surface Chemistry, Butterworth Sci. Publ.*, London (1949).
(67) L. WILHELMY. — *Ann. Phys.* (1863), **119**, p. 177.

BIBLIOGRAPHIE

Kräfte und Strukturen bei Kolloiden (Forces et structures dans les colloïdes. — Comptes Rendus de la 16e Réunion de la Kolloidgesellschaft. Ed. Dietrich STEINKOPFF, Darmstadt 1954, IV. 174, pages, 196 fig. Broché, 26 DM.

Ces compte rendus contiennent 27 communications faites par de nombreux savants allemands, français, anglais, hollandais, finnois et yougoslaves, et les discussions qui suivirent ces exposés.

Le domaine couvert est plus vaste que ne l'indique le titre. Il va de la chromatographie de partage pour des mélanges volatils (A. J. P. MARTIN) à l'amortissement des vibrations dans les hauts polymères (E. JENCKEL) et de la théorie des forces existantes entre les particules des systèmes lyophobes (E. J. W. VERWEY) aux recherches mécaniques et optiques sur la structure des solutions colloïdales (D. G. DERVICHIAN, M. JOLY et R. S. YITCHEN), en passant par l'étude des protéines et des lipoïdes dans les graines de blé et de farine (K. HESS). Il ne faut donc pas s'attendre à trouver dans ce petit livre une mise au point des questions figurant dans le titre. Par contre, il intéressera ceux qui veulent se documenter sur la variété des aspects de la chimie colloïdale et sur les problèmes à l'ordre du jour dans cette branche de la science.

Michel MAGAT.

Minéralogie, Cristallographie, Aspects actuels, 1.146 pages, 242 figures, 39 planches, 3 planches en couleurs, 135 × 225. Prix : en deux volumes brochés : 3.000 francs ; en un volume relié : 3.500 francs. Editeur : Masson, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (VIe).

La Société française de Minéralogie et de Cristallographie publie, à l'occasion de son 75e anniversaire, un ouvrage dont le thème, proposé par le Président P. CHEVENARD au Congrès organisé à Lyon en septembre 1953 et rappelé dans l'*avant-propos*, est de « *mettre en lumière les principaux aspects scientifiques de la Minéralogie et de la Cristallographie, en souligner l'importance pratique pour les innombrables applications qui ressortissent de l'architecture atomique de la matière* ».

98 auteurs ont participé à la rédaction de cinq grands chapitres, précédés d'une *introduction* où M. R. HOCART présente quelques aspects de la vie et de l'œuvre de la Société, M. H. LONGCHAMBON un historique des travaux de ROMÉ DE L'ISLE et de HAÜY et M. J. ORCEL, une étude sur les rapports entre la minéralogie et les autres sciences.

Dans le *chapitre I* « Idées modernes sur la structure de la matière », M. Ch. MAUGUIN rappelle les différentes théories qui ont été proposées pour essayer d'expliquer l'origine des atomes.

Dans le *chapitre II* « La Cristallographie et les techniques industrielles », les auteurs montrent la contribution de la Minéralogie et de la Cristallographie aux progrès des réfractaires et des industries du feu (L. LONGCHAMBON), de l'art des mines (E. RAGUIN), de la géotechnique (J. FARRAN), de la chimie pure et appliquée (P. PIGANIOL), de la métallographie (P. LACOMBE). Le chapitre se termine par un exposé de M. A. PORTEVIN sur les structures sphéroliques et leur utilisation industrielle.

Le *chapitre III* consacré « aux aspects modernes de la cristallographie théorique » est présenté par M. J. LAVAL. Dans une première partie, les auteurs rappellent les travaux effectués sur l'agitation thermique des atomes et quelques aspects pratiques (conductibilité thermique des cristaux ioniques, calcul du spectre des vibrations). Dans une deuxième partie, M. L. NÉEL montre l'importance des défauts de réseau ou des surstructures d'orientation sur les propriétés magnétiques de certaines substances. Une troisième partie est consacrée à l'étude des corps mal cristallisés : étude des fibres textiles (J. J. TRILLAT et Ch. LEGRAND) ; études effectuées depuis 25 ans sur les cristaux liquides et étude de la lumière diffusée par ces cristaux (P. CHATELAIN), théories modernes et techniques d'étude de l'état vitreux (I. PEYCHÈS).

Le *chapitre IV* « Minéralogie, Géochimie, Pétrographie, Métallogénie » débute par un essai de M. J. ORCEL sur le concept d'espèce. Il comprend, en plus de nombreux travaux sur différentes espèces minérales, des études de R. PERRIN et M. ROUBAULT sur le genèse des roches grenues, de J. ORCEL sur l'aspect de la physionomie actuelle de la métallogénie et de F. BLONDEL sur la distribution des associations minérales naturelles.

Le *chapitre V* « Méthodes d'investigation » est présenté par M. J. WYART, qui passe en revue les problèmes et les méthodes actuelles de travail. Il comprend d'abord l'exposé des progrès récents obtenus dans la technique de détermination des structures cristallines (E. GRISON), suivi d'exemples montrant l'importance de l'étude de la diffusion des rayons X par les cristaux (A. GUINIER, G. FOURNET). On y trouve également plusieurs études sur l'utilisation des rayons X dans les méthodes de dosage (dosage du niobium et du tantale) et quelques exemples de l'établissement de structures cristallines. De nouvelles techniques, quelques applications du microscope électronique, sont présentées. Enfin, J. P. MATHIEU montre la contribution de la spectrographie RAMAN à l'étude des structures cristallines et G. CHAUDRON l'emploi de la méthode d'analyse dilatométrique.

Le *chapitre VI* « Expérimentation sur les minéraux » est présenté par M. R. HOCART. Il comprend des études sur l'épitaxie, en particulier, un mémoire de L. ROYER et quelques présentations des techniques nouvelles de synthèse minérale.

La place manque pour citer tous les auteurs et analyser en détail chacun des travaux présentés qui, d'une façon générale, sont d'une haute tenue.

La Société aura atteint son but si, après avoir consulté cet ouvrage les chercheurs de toutes disciplines sont convaincus de l'efficacité des méthodes apportées par la minéralogie et la cristallographie, méthodes qui sont toujours capables d'apporter une aide précieuse, et parfois de remplacer les méthodes physico-chimiques classiques ; il serait souhaitable qu'elles fussent plus largement utilisées.

BRÜGEL (W.), *Introduction à la spectroscopie infrarouge.* Allemand 366 pages, 140 figures. Edit. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954, DM 46.

Ce livre d'un style clair et d'une lecture facile rendra certainement de grands services à tous les débutants qui désirent

se spécialiser dans la spectroscopie infrarouge, ainsi qu'au nombre toujours croissant des chercheurs — chimistes, biologistes, et ingénieurs — qui ont recours aux méthodes spectroscopiques pour résoudre élégamment des problèmes de structure et de dynamique moléculaires.

L'ouvrage débute par un court aperçu théorique où l'auteur, ainsi qu'il le dit lui-même, s'inspire du traité de Herzberg. Les trois quarts du livre sont consacrés à l'étude approfondie des questions expérimentales. Chacune des parties d'appareils — sources de lumière, monochromateur, détecteur, accessoires — est traitée séparément. L'auteur passe ensuite en revue — et ce n'est pas là son moindre mérite — les spectrographes commerciaux et traite de la préparation des échantillons.

L'interprétation des spectres, leur classification, l'établissement d'une bibliographie judicieuse, ainsi que les grandes lignes des résultats acquis par cette méthode forment la dernière partie.

Le livre est rigoureusement à jour et contient environ 600 références s'échelonnant entre 1945 et 1953.

L. R.

Compte rendu du Congrès de Marbourg d'octobre 1953 *sur la relaxation de la matière.* Allem., Ed. spec. de la Koll. Ztschr., Darmstadt Dietr. Steinkopff (1954), 224 p., 122 fig., 24 DM., cart.

Cet important recueil contient des conférences faites par des spécialistes de la question aussi réputés que Gross, Meixner, Müller, Magat, Staverman, etc... ainsi que les compte rendus des discussions très intéressantes du congrès. Un grand nombre de phénomènes de relaxation (mécanique, paramagnétique, diélectrique, résonance nucléaire, etc...) sont traités en détail, aussi bien du point de vue expérimental, que du point de vue théorique. Ce sont surtout la théorie thermodynamique et celle dite théorie de l'hystérèse (Nachwirkungstheorie) qui ont été exposées d'une façon approfondie, confrontées et comparées aux théories plus anciennes de Debye et d'Eyring.

Ce livre contenant également un répertoire bibliographique très complet (environ 400 références) sera certainement apprécié par tous les spécialistes.

Emulsions, Mousses, Détersion de P. Cor (Dunod, 1955).

Le livre de M. Cor sur les émulsions et mousses est sans prétention ; il ne peut prétendre en 123 pages exposer les phénomènes de surface qui, dans la plupart des cas, sont extrêmement complexes ; mais il constitue un exposé élémentaire et pratique de ceux dont les phénomènes ont une importance technique. Aussi ce petit ouvrage pourra-t-il servir d'initiation à ceux qui auront à étudier les actions superficielles ; à cet égard, il rendra donc de précieux services.

Bechert (K.), *Théorie de la structure atomique.* Allemand. Première partie (148 pages, 16 figures) et deuxième partie (170 pages, 14 figures). Format de poche (?), collection Göschen, n° 1123/1123 *a*, et 1165/1165 *a*. Edit. Walter de Gruyter et Co, Berlin, 1954, 4,80 DM chacun.

Ce petit ouvrage constitue un concis mathématique, rigoureux et clair, de la mécanique quantique et de la théorie ondulatoire. Il ne pourra être lu avec profit que par des lecteurs ayant une base mathématique solide du niveau du certificat de calcul différentiel et connaissant l'aspect physique des questions traitées. C'est dire qu'il ne pourra servir d'introduction. Ceci étant, l'utilité de ce modeste traité est certaine : plusieurs chapitres (entre autres : Analogie optique-mécanique, rapports entre le calcul opérationnel, la mécanique quantique et la mécanique ondulatoire, la théorie de l'électron de Dirac) sont exposés d'une façon particulièrement intéressante.

Des réserves sérieuses sont à faire en ce qui concerne l'interprétation physique proposée de la théorie de la résonance. Voir en celle-ci autre chose qu'une méthode mathématique commode pour trouver une expression approchée de la fonction d'onde d'une molécule compliquée et faire correspondre aux structures dites résonnantes des durées de vie, nous semble erroné.

L. R.

Savons et détergents, par Jacques Bergeron. Un volume de 199 pages, Armand Colin, Paris, 1954.

Cet ouvrage est divisé en trois parties : la première se rapporte à l'étude des savons et comprend les chapitres suivants : matières premières, bases théoriques de la fabrication, classification des procédés de fabrication, technologie. La deuxième partie traite des détergents ; l'auteur examine successivement les produits à anion actif, les produits à cation actif, les produits non ionogènes, la constitution et l'usage des détergents. Enfin, dans la dernière partie, les propriétés des solutions diluées de savons et de détergents sont examinées du point de vue physique ; on trouve l'explication des propriétés moussantes et détergentes des uns et des autres, et les principales conséquences que l'on peut en tirer du point de vue des applications industrielles.

Ce petit livre est rédigé très clairement et il est précieux, en particulier pour tous ceux qui veulent avoir une idée précise des différentes classes de détergents modernes et choisir parmi eux un résultat déterminé. Il est accompagné d'une bibliographie sommaire.

M. E. C.

Tables thermodynamiques, de H. Zeise, 307 pages, édité par S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1954.

Le livre de H. Zeise contient toutes les données fondamentales de la thermodynamique. Le texte très court sert uniquement à l'explication des tableaux contenus dans 302 pages.

On y trouve toutes les valeurs concernant l'entropie, l'énergie libre et l'enthalpie d'un nombre considérable de systèmes. Ces documents présentent un très grand intérêt, car, en général, ces données ne se trouvent que dans les tables de constantes moins faciles à consulter qu'un livre tel que celui-ci où ces grandeurs sont systématiquement exposées. Aussi tous les chimistes pour lesquels ces données sont essentielles trouveront un grand intérêt à consulter cet ouvrage.

Calculs physicochimiques, de E. A. Guggenheim et J. E. Prue, 491 pages, édité par North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1955.

Le livre de MM. E. A. Guggenheim et J. E. Prue sur « Les calculs physicochimiques » présente un intérêt pratique considérable. Les auteurs, en effet, ont groupé dans divers chapitres

toutes les constantes importantes en physicochimie et les différentes formules qui sont utilisées, non seulement couramment, mais aussi dans différents cas exceptionnels.

C'est ainsi que plusieurs chapitres sont consacrés aux atomes et aux molécules. On y trouve toutes les grandeurs importantes de l'atomistique et, en outre, les relations relatives aux interactions entre atomes. Dans le dernier de ces chapitres sont données les caractéristiques de fréquence, ainsi que les moments électriques.

Plusieurs chapitres sont consacrés aux relations correspondant à l'énergie libre, à l'enthalpie et à l'entropie.

Un chapitre important se rapporte aux solutions électrolytiques. Cette partie contient non seulement les données fondamentales concernant les ions en solution, mais encore les interactions réciproques ioniques.

Les derniers chapitres sont consacrés aux équilibres en solutions et aux équilibres gazeux.

Enfin, le livre se termine par un important chapitre sur la cinétique chimique, les radicaux libres et quelques données, insuffisantes d'ailleurs, de radioactivité.

EDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Bulletin Analytique, (voir au verso).

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France........... 1.200 frs — Etranger........... 1.500 frs
VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés.......... 250 frs (prix du tome).
Tomes VI (1954) imprimé......... 400 frs

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle Cauchois : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 frs
Francon : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 frs
Freymann : *Spectre infra-rouge et structure moléculaire*	200 frs
Surugue : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée ; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 frs
cartonné	2.000 frs
Tome III broché	2.700 frs
cartonné	3.000 frs
Terroine : *La synthèse protéique*	3.200 frs
Vacher : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 frs

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Echanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
XX.	La combustion du carbone	1.800 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
LIII.	Etudes des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs	en préparation
LVI.	La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 frs
XI.	La structure chimique des protéines	500 frs
X.	La chimie des hautes températures	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique	600 frs
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 frs

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 45, rue d'Ulm, Paris (Ve).
C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : ODÉon 81-95.

ÉTUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION AUX SURFACES LIQUIDES

II. Adsorption des solutions d'acide laurique. Vérification de l'équation de Gibbs.

par Mme Lisbeth TERMINASSIAN-SARAGA
(Laboratoire de Chimie Physique Paris)

Manuscrit reçu le 3-5-54

SOMMAIRE

A l'aide du tensiomètre de DOGNON-ABRIBAT, on reprend l'étude de FRUMKIN de l'adsorption de l'acide laurique et on établit la courbe d'adsorption (*p* en fonction de *c*) dans des conditions de température etde pH légèrement différentes. On tente la vérification de l'équation de GIBBS de deux manières :

a) Une méthode classique (dérivation graphique de la courbe d'adsorption pour obtenir l'isotherme de la couche superficielle) ;

b) Une méthode personnelle (intégration de l'équation de GIBBS pour obtenir la courbe d'adsorption).

La vérification de l'équation de GIBBS est satisfaisante.

Discussion critique de quelques vérifications antérieures. Tentative en vue d'étendre la règle de TRAUBE à l'acide laurique.

I. — ADSORPTION DES SOLUTIONS D'ACIDE LAURIQUE

1. Généralités.

L'adsorption de l'acide laurique dissous dans l'eau acidulée (HCl 0,07 N) a été étudiée par FRUMKIN [9], qui publia des courbes d'adsorption à 9°, 18° et 29° C. La tension superficielle était mesurée par la méthode de WILHELMY [23] à l'aide d'une plaque de verre. FRUMKIN remarqua que la tension superficielle d'équilibre n'est pas atteinte immédiatement. Il faut attendre assez longtemps pour que la quantité d'acide laurique nécessaire pour former la couche adsorbée diffuse jusqu'à la surface.

J'ai repris une série de mesures analogues sur des solutions d'acide laurique moins acidulées (HCl 0,01M).

2. Préparation des solutions d'acide laurique.

On pèse sur une microbalance (précision 0,003 mg) une très faible quantité d'acide laurique. La quantité pesée est dissoute dans 3/4 l (mesuré à 1 % près) d'eau acidulée (HCl 0,01 M) et agitée pendant des temps variant avec la quantité pesée (près de 24 h. pour des solutions proches de la saturation) (*).

Le domaine des solutions étudiées s'étend de 0,06 mg/l à la saturation (1,3 mg/l). L'erreur de pesée (0,003 mg) représente donc 7 % pour les faibles concentrations et 0,3 % pour les solutions proches de la saturation. La concentration des solutions est donc connue avec une approximation pouvant varier de 8 à 1 %.

3. Résultats.

Nous avons vu (mémoire I) que la mesure tensiométrique de la pression superficielle exige deux séries de mesures de la tension superficielle : sur le solvant pur (eau acidulée HCl 0,01 M) et sur la solution portant à sa surface une couche superficielle d'adsorption.

Après nettoyage répété plusieurs fois, on plonge dans le liquide à étudier la lame de platine dépolie, mouillée préalablement dans de l'eau acidulée propre (**).

Comme FRUMKIN l'a déjà signalé, j'ai observé que la tension superficielle des solutions d'acide laurique évolue pour atteindre sa valeur d'équilibre. La figure 1 représente une série de courbes montrant la variation en fonction du temps de la pression superficielle de solutions de concentrations diverses. L'allure de toutes ces courbes est sensiblement la même, la concentration jouant essentiellement sur la lenteur du phénomène et sur la valeur finale d'équilibre (pression statique).

La courbe d'adsorption à 21° C ± 1 (fig. 2, courbe I) est tracée en portant les pressions statiques en fonction du logarithme de la concentration des

(*) J'ai essayé de dissoudre l'acide laurique dans de l'eau acidulée chaude et j'ai obtenu des résultats très irréguliers.

(**) Précaution prise pour éviter que, dans le cas des solutions, la couche déjà adsorbée ne soit prélevée par la lame, qui ne serait plus mouillable.

solutions. La courbe II (fig. 2), est une courbe d'adsorption interpolée pour 20° C à partir des résultats de FRUMKIN.

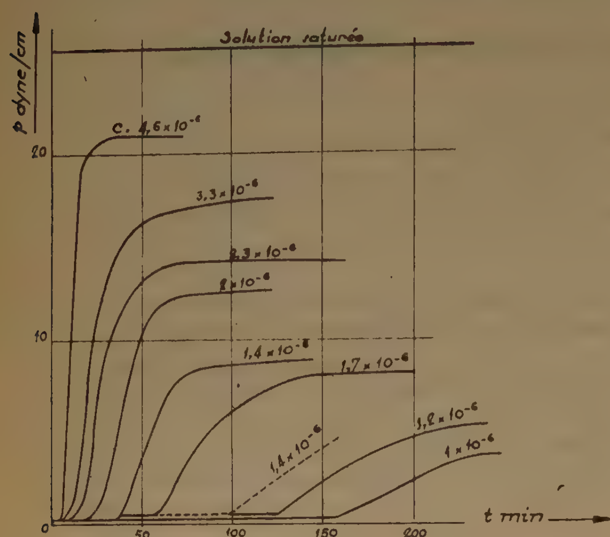


Fig. 1. — Adsorption de l'acide laurique (pression superficielle en fonction du temps). Solvant HCl 0,01 M ; 21° C ± 1 ; $[c] = \frac{\text{mole}}{\text{l}}$; -------- Résultat FRUMKIN.

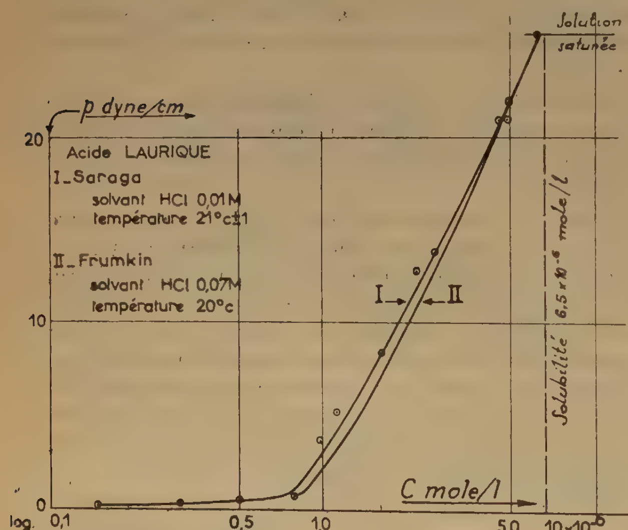


Fig. 2.

4. Adsorption sur la surface et les parois du récipient.

Les solutions d'acide laurique sont très diluées et l'adsorption, soit à la surface libre, soit sur les parois du récipient, risque d'appauvrir la solution. J'ai essayé d'évaluer les erreurs que cet appauvrissement pouvait entraîner.

Surface libre. — Soit une solution de concentration égale à 12×10^{14} molécules/cm³, dont le volume est de 250 cm³ et la surface libre de 16 cm². La couche d'adsorption en équilibre avec une telle solution contient au moins (chap. II) $2{,}86 \times 10^{14}$ molécules/cm² soit sur toute la surface libre de 16 cm², $45{,}7 \times 10^{14}$ molécules. Cette quantité représente 1,5 % de la quantité totale d'acide laurique dissous dans la solution étudiée. L'erreur causée par l'appauvrissement est moindre que l'erreur de la pesée.

Surface du verre. — Soient deux solutions de concentration identique contenues dans deux récipients semblables. Augmentons dans l'un d'eux l'aire de contact solution-verre en introduisant des billes de verre. Après avoir abandonné les deux solutions pendant un certain temps dans des conditions identiques de température, déterminons leur nouvelle concentration en mesurant leur tension superficielle [dosage tensiométrique déjà utilisé par DONNAN et BARKER (8), TRILLAT et R. VAILLE (22)].

Les deux récipients (flacons à bouchon rodé) avaient une aire intérieure égale à 0,019 m².

L'aire totale des billes était de 0,13 m², soit 6,5 fois l'aire des parois du flacon en contact avec la solution. Chaque flacon contenait 250 cm³ de la même solution de concentration initiale égale à $9{,}0 \times 10^{14}$ molécules/cm³.

Après 48 heures (à 22° C) les pressions superficielles statiques furent de 7,6 dyne/cm pour la solution en contact avec les billes et de 9,0 dyne/cm pour le témoin, ce qui correspond bien à un appauvrissement par adsorption sur les billes. A l'aide de la courbe d'adsorption (fig. 2) la quantité d'acide laurique adsorbée qui correspond à une diminution de pression superficielle de 1,4 dyne/cm est évaluée à 0,01g soit $0{,}24 \times 10^{14}$ molécules/cm² (*).

Dans le cas du flacon qui a servi à la préparation des solutions (aire de contact 0,065 m²) la quantité adsorbée devrait alors être de $1{,}5 \times 10^{15}$ molécules.

Ajoutons l'appauvrissement à la surface de la solution à celui du verre, *l'appauvrissement total*, s'il était systématique, serait de 0,007 mg, supérieur à l'erreur de pesée ; il commence à être important (5 %) pour les solutions dont les concentrations sont inférieures à $0{,}6 \times 10^{-6}$ moles/l soit $3{,}6 \times 10^{14}$ molécules/cm³. Or, dans cette série de mesures le domaine de concentrations exploré se trouve entière-

(*) La concentration de la couche superficielle adsorbée sur le verre serait donc 11 fois plus faible que la concentration de la couche adsorbée à la surface libre de la même solution.

ment au-dessus de cette limite et nous pouvons négliger l'effet de l'adsorption sur les parois des récipients.

La difficulté de reproduire les mesures de tension superficielle de la couche d'adsorption d'une solution de faible concentration tient probablement à la lenteur d'établissement de l'équilibre, qui permet aux impuretés de l'eau de s'adsorber.

5. Solubilité d'une substance tensioactive.

L'étude de la courbe d'adsorption d'une substance tensioactive permet de déterminer sa solubilité. ADDISON (3) s'est proposé de déterminer la solubilité de l'alcool décylique. Il a mesuré la tension superficielle d'une solution saturée en présence d'alcool décylique en excès, et cherché par extrapolation de la courbe d'adsorption la concentration de la solution de même tension superficielle que celle de la solution saturée. Or, la courbe d'adsorption est très aplatie dans le domaine des concentrations proches de la saturation, et l'extrapolation, telle qu'elle est proposée par ADDISON, risque de donner des résultats peu précis.

En traçant (fig. 2), la courbe d'adsorption en coordonnées semi-logarithmiques, la méthode d'extrapolation proposée par ADDISON devient plus précise. La solubilité de l'acide laurique ainsi trouvée est égale à 1,3 mg/l, soit $6{,}5 \times 10^{-6}$ moles par litre d'eau acidulée (HCl 0,01 M) à 21° C. Dans un solvant plus fortement acidulé (0,07 N) à 18° C, FRUMKIN (9) trouve une solubilité d'environ $5{,}8 \times 10^{-6}$ moles/litre.

6. Adsorption en solution très diluée.

J'ai fait quelques essais à 20° C sur des solutions extrêmement diluées préparées à partir d'une solution mère saturée. Les mesures ont été faites avec un tensiomètre à lecture directe et très sensible (0,05 dyne/cm) à fil tendu et lame de platine. A ces concentrations, l'équilibre est atteint très vite (15 à 20 minutes). Les valeurs d'équilibre sont portées sur la figure 2. Elles correspondent à l'état gazeux de la couche adsorbée. Mais l'appareil de mesure très sensible n'était pas très fidèle.

II. — ADSORPTION ET VÉRIFICATION DE LA RELATION DE GIBBS

1. Forme approchée de l'équation de Gibbs.

La relation de GIBBS (mémoire I, 1, paragr. 2) qui permet de calculer l'adsorption Γ à partir d'une courbe d'adsorption s'écrit :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln a}\right)_{T,P} \qquad \text{(II, 1)}$$

Γ est ici l'adsorption *relative* [cf. (2)] du corps dissous. Pour des solutions très diluées Γ peut être confondu avec la concentration de cette substance dans la couche. Dans la formule ci-dessus, on remplace souvent l'activité par la concentration. Afin de voir dans quelles conditions cette approximation est légitime, introduisons le coefficient d'activité f :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c + \partial \ln f}\right)_{T,P} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma/\partial \ln c}{1+\dfrac{\partial \ln f}{\partial \ln c}}\right)_{T,P} \qquad \text{(II, 2)}$$

J'ai étudié ce que devient le terme $\partial \ln f/\partial \ln c$ dans le cas des solutions aqueuses de quelques substances non dissociées (par exemple, trois des premiers termes de la série des alcools saturés à chaîne normale : alcool méthylique, propylique et butylique) dont la solubilité décroît quand le poids moléculaire (*) augmente. Pour l'alcool en C_4 dans le domaine d'existence de la solution, (f supérieur à 1), ne varie que très peu avec la concentration de la solution. Admettre qu'il est constant conduit à une erreur de 8 % au maximum dans le cas de ce corps ; à une erreur plus grande pour l'alcool en C_8 et probablement inférieure pour les termes supérieurs et moins solubles de la série des alcools. On peut donc écrire approximativement :

$$\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} = 0$$

et considérer que les solutions sont *idéales*. L'équation de GIBBS prend alors la forme approchée :

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial\gamma}{RT\,\partial \ln c}\right)_{T,P} = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_{T,P} \qquad \text{(II, 3)}$$

2. Calcul de Γ à partir d'une courbe d'adsorption.

Si l'on connaît la courbe d'adsorption (Δ γ fonction de c), pour un corps répondant aux conditions de validité de la relation (II, 3) on peut calculer pour chaque valeur de γ la concentration superficielle en multipliant par c/RT la pente de la tangente à la courbe au point correspondant. Si la courbe d'adsorption est tracée en coordonnées semi-logarithmiques (fig. 2) Γ est simplement proportionnel à la pente de la tangente à la courbe.

3. Vérification de l'équation de Gibbs.

La vérification de l'équation de GIBBS exige deux séries d'expériences :

1. mesure de la tension superficielle des solutions pour toute une série de concentrations c, afin de

(*) Les coefficients d'activité de ces substances ont été mesurés par J. A. V. BUTLER, D. W. THOMSON, W. H. MACLENNAN (6) par des déterminations de pression osmotique.

tracer la courbe d'adsorption $\gamma = \gamma\ (c)$ d'où l'on tire Γ_{calc}.

2. mesure directe de la concentration superficielle de la couche adsorbée Γ_{mes}.

La difficulté de ces expériences réside dans la mesure de la densité superficielle Γ_{mes}, qui porte, en général, sur une très faible quantité de matière. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour déterminer cette quantité aux divers types d'interfaces. Nous allons exposer brièvement celles qui ont été employées pour la surface liquide-air.

a) *Méthode de* DONNAN *et* BARKER [8].

On fait passer des bulles d'air de surface connue à travers une colonne contenant une solution de substance tensioactive (l'acide nonylique), et terminée par un vase collecteur. Les bulles, qui portent à leur surface la quantité adsorbée correspondant, en principe, à l'équilibre, viennent crever à la surface libre du vase collecteur, et apportent à la solution qu'il contient, la quantité de corps dissous dont la solution, dans la colonne, a été appauvrie par adsorption. Un dispositif tend à empêcher la diffusion en arrière des molécules entraînées ; le dosage des solutions de la colonne ou du tube collecteur (fait par la mesure de sa tension superficielle par la méthode de la « goutte ») permet de déduire la quantité de substance entraînée par les bulles, c'est-à-dire la densité superficielle Γ_{mes}.

Les auteurs n'ont obtenu qu'un accord d'ordre de grandeur entre Γ_{calc} et Γ_{mes}. Si, à partir de ces valeurs, on calcule l'aire moléculaire σ on obtient :

$$\sigma_{mes} = 15,9\ \text{Å}^2 \quad \text{et} \quad \sigma_{calc} = 20,8\ \text{Å}^2.$$

On remarquera que σ_{mes} est un peu plus petit que la section droite de la molécule.

Travail de Mc Bain et de ses collaborateurs. — MC BAIN et DAVIES [13] mesurent la densité superficielle Γ_{mes} pour des solutions d'alcool amylique et de para-toluidine par une méthode analogue à celle de DONNAN et BARKER [8].

Dans l'appareil de MC BAIN, les bulles, après avoir traversé une colonne très peu inclinée, sont expulsées de la solution et essorées dans un tube conçu à cet usage, avant d'être recueillies. Le liquide formé après disparition des bulles est dosé à l'interféromètre et la différence entre sa composition et celle de la solution d'origine donne l'adsorption Γ_{mes}. Celle-ci dépend de la forme des bulles (allongées ou aplaties) pendant leur essorage. On n'obtient une valeur constante pour Γ_{mes} que si les bulles sont aplaties. Mais cette valeur de Γ est plusieurs fois supérieure à celle que donne l'équation de GIBBS et la courbe d'adsorption. Les auteurs admettent que l'adsorption est plurimoléculaire alors que l'équation de GIBBS ne permettrait de calculer l'adsorption Γ_{calc} que pour les couches monomoléculaires. Cette explication ne paraît pas valable car le raisonnement thermodynamique de GIBBS ne fait intervenir aucune considération moléculaire.

On peut faire à ce travail de MC BAIN des critiques d'ordre expérimental : la modification apportée par MC BAIN et DAVIES à l'appareil de DONNAN et BARKER (le tube T pour la séparation de la mousse) a pour résultat essentiel d'ajouter un effet supplémentaire ; pendant l'essorage du liquide contenu entre les bulles, il se forme des lames liquides. Or des études récentes sur le moussage des solutions de savon [par exemple oléate de Na, M. RAISON [21]], ont montré que l'essorage d'une lame épaisse se fait rapidement, mais qu'il se ralentit quand la lame s'amincit. On admet que la viscosité du liquide, contenu entre les deux parois de la lame est *supérieure* à celle de la solution, parce que la lame s'est enrichie en molécules de savon.

En rapprochant ces faits des expériences de MC BAIN et de ses collaborateurs, on voit que l'adsorption trouvée par leur méthode pourrait être différente de l'adsorption réelle qui a lieu à la surface des bulles tant qu'elles se trouvent à *l'intérieur* du liquide. Le désaccord entre l'expérience et la théorie serait donc dû ici aux difficultés d'ordre expérimental.

Citons encore le travail de BANCELIN [4] dont la méthode est analogue à celle de DONNAN et BARKER et dont les mesures d'adsorption d'un grand nombre de matières colorantes paraissent confirmer la relation de GIBBS, en dépit des difficultés expérimentales.

b) *Méthode optique.*

BOUHET [5] étudie la polarisation elliptique de la lumière réfléchie par les surfaces du solvant pur et des solutions. Dans le cas des solutions de corps à adsorption positive (acide gras) l'ellipticité de la lumière polarisée est différente de celle de l'eau et varie avec la longueur de la chaîne paraffinique ; les corps qui s'adsorbent négativement en surface : les sels comme NO_3Na, NO_3K, SO_4Na_2, ne modifient pas cette ellipticité qui reste celle de l'eau, indépendamment de la nature de la substance dissoute. Il conclut qu'on doit trouver à la surface de la solution une couche d'eau sans sels. Cette étude présente donc une vérification qualitative de l'équation de GIBBS, dans ses deux conséquences : adsorption positive et adsorption négative.

c) *Méthodes statiques de Mc Bain.*

1. *Méthode du microtome.* [MC BAIN et HUMPHREYS [15].] Un dispositif porteur d'une lame, le microtome, racle très rapidement la tranche superficielle d'une solution sur une épaisseur de l'ordre

de 0,05 à 0,1 mm. Le liquide enlevé est entraîné à l'intérieur d'un cylindre qui se déplace avec le microtome. On dose à l'interféromètre ce liquide ainsi que la solution d'origine. De la différence entre les teneurs en corps dissous on déduit correctement l'adsorption Γ_{mes}.

Plusieurs solutions aqueuses montrant le phénomène d'adsorption positive (phénol, acide hydrocinnamique) ou d'adsorption négative (chlorure de sodium) ont été étudiées par Mc Bain et Swain ([16]). Ils constatent que, dans le cas de l'adsorption positive les valeurs de Γ_{calc} concordent assez bien avec la valeur moyenne de plusieurs Γ_{mes}, bien que leurs mesures soient difficilement reproductibles (souvent à ± 30 %.)

Quant à la vérification de l'équation de Gibbs dans des cas d'adsorption négative, on ne peut tirer de ces expériences aucune conclusion précise. Le signe de la valeur moyenne mesurée est correct, mais les auteurs obtiennent des valeurs tantôt positives, tantôt négatives, ce qui laisse subsister un doute sérieux.

2. *Méthode interférométrique.* [Mc Bain et Ford ([14]), Mc Bain et Wood ([17])].

On exploite l'énorme différence, qui s'établit entre les concentrations locales, en corps dissout, dans la région superficielle et dans le sein de la solution.

Les auteurs utilisent une cuve à deux cellules. Dans l'une, par rapport à son volume, le liquide qui peut s'y trouver a une grande surface adsorbante, dans l'autre cette surface est faible. On place la solution dans la première cellule, et dès que l'équilibre d'adsorption est atteint, un piston racle et pousse rapidement la tranche superficielle du liquide dans la deuxième cellule, où la couche adsorbée est comprimée. Après une attente qui permet à la couche comprimée de se dissoudre, on mesure par un dispositif interférométrique d'une grande précision, la différence de concentration entre la solution témoin (initiale) et la solution enrichie par la quantité raclée (sur la surface connue) par le piston.

Les auteurs s'arrangent pour qu'au moment de la compression la fuite en surface de la couche comprimée ou la perte par désorption soient aussi faibles que possible. Les valeurs ainsi trouvées pour Γ_{mes} de l'acide β-phényl-propionique en solution aqueuse concordent (5, 3 $\times$ 10^{-8} g/cm^2) avec celles obtenues au microtome (5,2 $\times$ 10^{-8} g/cm^2). Pourtant Mc Bain et Wood observent un désaccord entre la théorie et l'expérience pour l'acide laurylsulfonique : la courbe d'adsorption de cette substance présente un minimum, c'est-à-dire que l'adsorption s'annulerait avant de devenir négative. Par contre, les deux méthodes statiques donnent toujours des adsorptions positives.

Cette forme de la courbe d'adsorption est probablement due à la présence d'impuretés tensioactives comme l'ont montré Mills et Shedlowsky ([20]), Mills ([19]) et Hutchinson ([11]) (le dernier pour les solutions micellaires de laurylsulfate contenant de l'alcool octylique).

Bien que la méthode interférométrique et celle du microtome donnent des résultats qui concordent avec les Γ_{calc}, elles ont le défaut d'agiter la surface pendant la séparation de la couche superficielle de la solution ce qui risque de fournir des résultats d'adsorption systématiquement trop faibles.

d) *Méthode radioactive.*

Dixon, Weith, Argylie et Salley ([7]) suggèrent de marquer par un élément radioactif les molécules dissoutes et de compter celles qui s'adsorbent à l'aide d'un compteur Geiger-Müller. Cette méthode ne paraît pas avoir encore donné tout ce qu'on pourrait en attendre.

e) *Méthode des couches insolubles.*

Adam ([1]) a été le premier à employer cette méthode (*). L'objet de son étude était l'acide laurique en solution aqueuse. Il n'a pas donné de détails sur la technique qu'il a utilisée pour tracer l'isotherme de la couche superficielle (**).

On peut cependant décrire comme suit sa méthode qui est, à certains détails techniques près, celle que j'ai employée moi-même.

On suppose avec Langmuir ([12]) que les couches adsorbées sont identiques aux couches d'étalement et que l'abaissement $\Delta\gamma$ de la tension superficielle de l'eau acidulée est égal à la pression superficielle p de la couche adsorbée ou étalée. On établit expérimentalement l'isotherme du film d'acide laurique (mémoire I), c'est-à-dire que l'on mesure les valeurs de $p = \Delta\gamma$ en fonction de l'aire moléculaire σ de la couche étalée. Cette isotherme nous permet d'obtenir la valeur de Γ par une simple mesure de p, c'est-à-dire de la tension superficielle γ. C'est cette valeur que nous appelons Γ_{mes}.

(*) Avant Adam, Frumkin ([9]) avait envisagé la vérification de l'équation de Gibbs par une méthode analogue. Frumkin a mesuré très approximativement l'aire moléculaire de l'acide laurique étalé qu'il trouva comparable à l'aire moléculaire calculée pour la même substance adsorbée.

(**) Lors d'un échange de correspondance, le Pr. N. K. Adam m'a dit que la méthode que j'ai moi-même utilisée (voir mémoire I) était assez semblable à la sienne. Il faut toutefois remarquer que l'appareil à lecture directe permet une étude plus précise des couches en cours d'évolution que l'appareil de zéro utilisé par Adam. Nos résultats sont d'ailleurs très comparables (fig. 19, mémoire I).

III. — VÉRIFICATION DE L'ÉQUATION DE GIBBS (travail personnel)

1. Première méthode.

Calcul de Γ à partir de la courbe expérimentale d'adsorption [18].

D'après l'équation de Gibbs, la densité superficielle Γ_{calc} est proportionnelle à la pente de la tangente des courbes d'adsorption représentées en coordonnées semi-logarithmiques (voir chap. II). On en tire pour chaque concentration l'aire moléculaire $\sigma_{calc} = \frac{1}{N_a \Gamma_{calc}}$ (N^u = nombre d'Avogadro), et l'on trace ainsi l'isotherme calculée $\Delta\gamma = f(\sigma)$ (fig. 3) : courbes I et II. La courbe III représente l'isotherme d'étalement (Γ_{mes}).

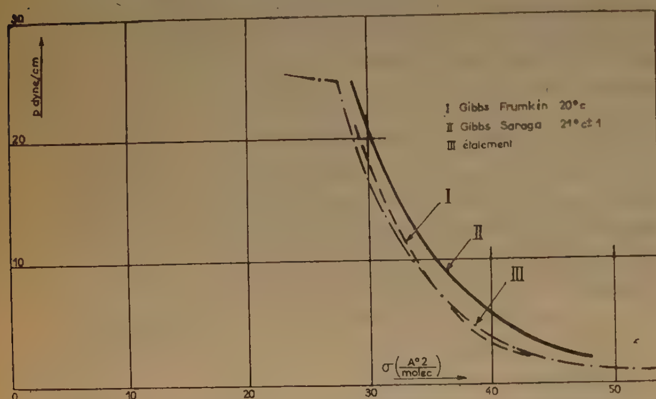


Fig. 3. — Isothermes de la couche d'adsorption et d'étalement de l'acide laurique.

Etant donné l'erreur importante que l'on peut faire sur les pentes des tangentes lors de la détermination de l'adsorption calculée, la concordance entre l'isotherme mesurée (Γ_{mes}) et les isothermes calculées (Γ_{calc}) est bonne. Les écarts ne dépassent pas 7 % ; cette précision, comparée à celle des autres méthodes (chap. II) apparaît comme très satisfaisante.

2. Méthodes par intégration de l'équation de Gibbs.

On peut essayer l'opération inverse qui consiste à intégrer l'équation de Gibbs en se servant d'une équation d'état de la couche superficielle établie expérimentalement (mémoire I fig. 19, courbe II). L'équation (III, 3 du mémoire I), peut être transformée et donner la pression p en fonction de la densité superficielle $\delta = 1/\sigma$ (en moles/cm²).

$$p = 265.000\ \delta^{5/2} - 8.200\ \delta^{3/2} + 400\ \delta. \qquad \text{(III, 1)}$$

Par ailleurs l'équation de Gibbs peut être mise sous la forme :

$$kT\ ln\ \frac{c}{A} = \int_0^{\Gamma} \frac{1}{\delta} \frac{dp}{d\delta} d\delta \qquad \text{(III, 2)}$$

où A est une constante d'intégration.

En remplaçant $dp/d\delta$ par la dérivée calculée d'après (III, 1) et en intégrant on obtient :

$$\log \frac{c}{A} = 1{,}105 \times 10^{21}\ \delta^{3/2} - 6{,}15 \times 10^{7}\ \delta^{1/2} + \log \delta. \qquad \text{(III, 3)}$$

Si l'on élimine δ entre (III, 1) et (III, 3) on obtient p en fonction de c/A, c'est-à-dire la courbe théorique d'adsorption à une constante additive arbitraire près, log A. Il faut que cette courbe théorique puisse par une translation, venir en coïncidence avec la courbe expérimentale. On en déduit alors la valeur de A. Les deux courbes coïncident effectivement à moins de 10 % près (fig. 4). On trouve $A = 540\ cm^{-1}$.

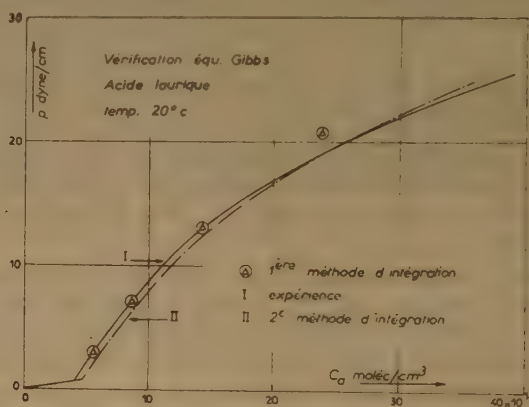


Fig. 4.

Une identification antérieure [18] faite à l'aide d'une isotherme légèrement différente (mémoire I, courbe I, fig. 19) et de la courbe d'adsorption de Frumkin [9] (courbe II, fig. 2), avait donné $A = 5{,}5 \times 10^{-8}$, avec les unités employées.

On peut opérer de manière un peu différente.

Ecrivons l'équation de Gibbs (II, 3) sous la forme :

$$\delta\ kT \times dlnc = dp$$

(où c est la concentration exprimée en molécules par cm³) ou encore :

$$kT\ \frac{\delta}{c}\ dc = dp \qquad \text{(III, 4)}$$

A condition de connaître la variation du rapport δ/c en fonction de la concentration c, l'intégration de

la dernière équation fournit directement la courbe d'adsorption :

$$p = kT \int_0^c \left(\frac{\delta}{c}\right) dc + cte \qquad \text{(III, 5)}$$

Calculons à l'aide de l'isotherme et des résultats sur l'adsorption le coefficient $K_d = c/\delta$ que j'appelle *coefficient de désorption* (*) et portons-le en fonction de la concentration de la solution (fig. 5). On cons-

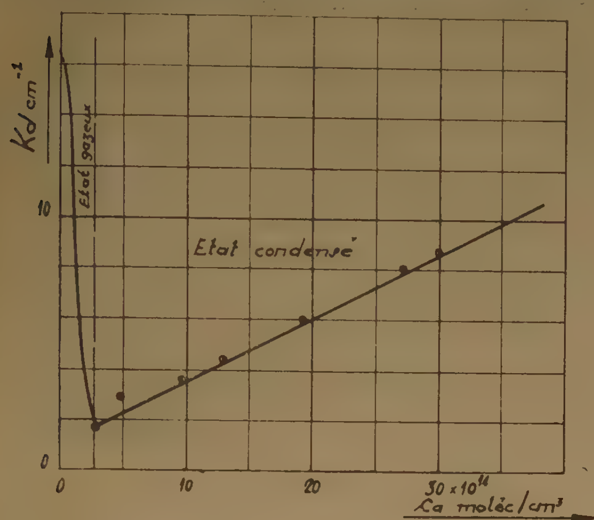


Fig. 5. — Coefficient de désorption (K_d) de l'acide laurique dans HCl 0,01M ; 20° C ± I ; ⊙ FRUMKIN ; — présent travail.

tate qu'à l'état condensé le coefficient de désorption K_d augmente linéairement en fonction de la concentration de la solution ; on peut exprimer cette propriété par la relation empirique :

$$K_d = (c/\delta) = 2{,}6 .\ 10^{-5}\ c + 1 \qquad \text{(III, 6)}$$

Substituons cette équation dans la précédente, nous obtenons :

$$p = kT \int \frac{dc}{2{,}6 .\ 10^{-5}\ c + 1} = \frac{kT}{2{,}6 \times 10^{-5}}\ ln \frac{c}{\delta} + cte \qquad \text{(III, 7)}$$

Pour éliminer la constante d'intégration, j'ai choisi le point $p = 20$ dynes/cm, point limite de l'existence de la couche condensée et j'ai obtenu la relation :

$$p = 20 + ln \frac{(c/\delta)_p}{(c/\delta)_{20}} \qquad \text{(III, 8)}$$

Les relations (III, 6) et (III, 8) donnent p en fonction de c.

(*) On appelle coefficient d'adsorption le coefficient inverse $K_a = \frac{1}{K_d}$.

Sur la fig. 4 se trouve la courbe II ainsi calculée. Les écarts entre les adsorptions mesurées et calculées ici sont inférieurs aux écarts que l'on trouve dans la littérature et sont entièrement justifiés par les difficultés expérimentales.

Valeur du coefficient A pour la couche gazeuse.

A l'état gazeux le coefficient de désorption $K_d = \frac{c}{\delta}$ croît (fig. 5) quand la couche approche l'état de gaz parfait, et tend vers une limite.

En effet, si dans l'équation (III, 3) nous faisons tendre la densité superficielle vers zéro, du fait que nous arrivons à l'état de couche gazeuse parfaite, les puissances élevées de δ s'éliminent de l'équation d'état (mémoire I, eq. III, 3) et l'intégration de l'équation de GIBBS nous donne :

$$\log \frac{c}{A} = \log \delta \qquad \text{(III, 9)}$$

ou :

$$\left(\frac{c}{\delta}\right)_{c,\ \delta \succ 0} = A \qquad \text{(III, 10)}$$

L'extrapolation (fig. 5) nous donne donc la valeur de A :

$$A = 17\ \text{cm}^{-1}\ (\pm\ 1)$$

Energie libre d'adsorption des acides gras.

LANGMUIR [12] a étudié l'équilibre d'adsorption des films « gazeux parfaits » des acides gras avec leurs solutions considérées comme idéales (voir mémoire I).

Soient A' la constante de cet équilibre, τ l'épaisseur de la couche adsorbée, δ la densité superficielle, c la concentration de la solution et λ l'énergie moléculaire d'adsorption, égale d'après LANGMUIR à la diminution de l'énergie potentielle d'une molécule lors de son adsorption.

$$A' = \frac{\delta}{\tau c} = \exp.\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) \qquad \text{(III, 11)}$$

ou si l'on prend le logarithme :

$$\lambda = -kT\ ln \frac{\delta}{c} + kT\ ln\ \tau \qquad \text{(III, 12)}$$

LANGMUIR admet que l'épaisseur τ de la couche adsorbée est de l'ordre de grandeur de la longueur de la chaîne paraffinique de l'acide gras (il prend 6 Å). Il compare selon les données de SZYSZKOWSKI (voir mémoire I),les coefficients de l'équilibre d'adsorption (δ/c) pour deux termes successifs de la série homologue des acides gras à n et $n+1$ groupes CH_2, et calcule à l'aide de (III, 12) l'énergie d'adsorption d'un groupe CH_2 :

$$(\lambda_{CH_2}) = kT\ ln\left(\frac{\delta}{c}\right)_{n+1} - kT\ ln\left(\frac{\delta}{c}\right)_n \qquad \text{(III, 13)}$$

Il conclut de la discussion des données expérimentales, que λ_{CH_2} est une constante caractéristique du groupe CH_2.

Exprimons dans l'équation (III, 12) qu'aux grandes dilutions, la couche adsorbée est un gaz parfait, c'est-à-dire que la loi de compression du film s'écrit :

$$p = kT\delta \qquad \text{(III, 14)}$$

éliminons δ de (III, 14) et (III, 12), il vient :

$$\lambda = kT \ln \frac{p}{c} + cte \qquad \text{(III, 15)}$$

J'ai porté (fig. 6 b) le logarithme du rapport (p/c) pour les films gazeux de plusieurs acides gras en fonction du nombre de carbones de l'acide. Les

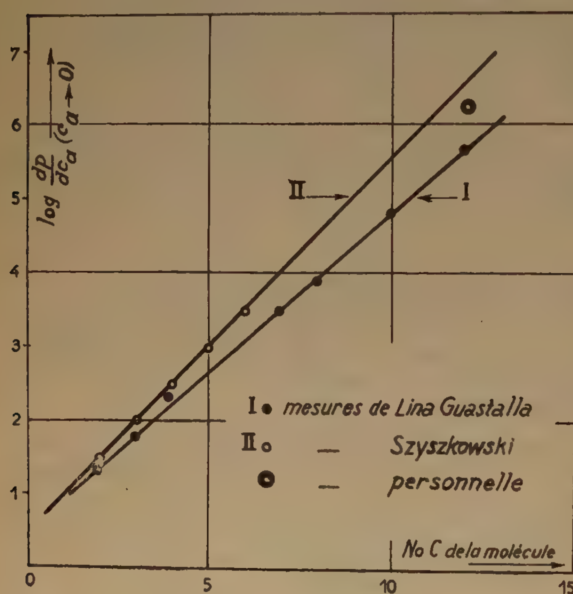


Fig. 6 *a*.

données pour les premiers acides jusqu'à l'acide caprique en C_6 sont recalculées avec d'autres unités, d'après les mesures de Szyszkowski. Les points correspondants à l'acide laurique sont calculés à l'aide de (III, 10) avec $A = ckT/p$; j'ai pris les deux valeurs de $A = 18$ et $16\ cm^{-1}$. La figure confirme la conclusion de Langmuir que l'énergie d'adsorption d'un acide gras à la surface d'une solution varie linéairement avec le nombre de groupes CH_2 dans la chaîne paraffinique, depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide laurique (acide à 12 atomes de carbone). La diminution de l'énergie d'une molécule quand les groupes paraffiniques s'adsorbent est égale par mole de CH_2 à 590 cal. Cette valeur est inférieure à celle (640 cal/mole CH_2) donnée par Langmuir dont le calcul était moins précis que le nôtre (*).

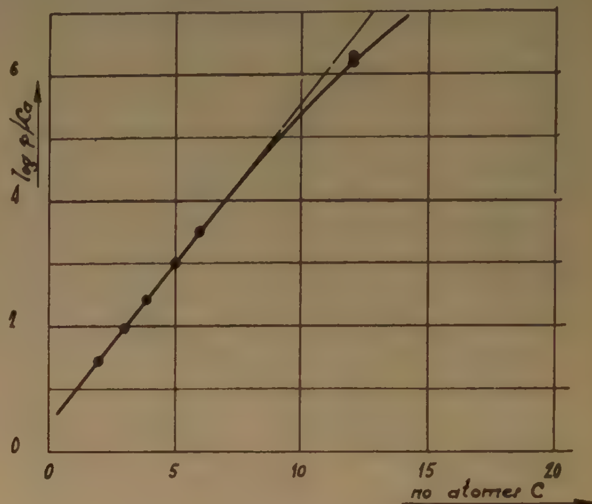


Fig. 6 *b*.

(*) Postérieurement à la soutenance de cette thèse, Mme Lina P. Guastalla a mesuré la tension superficielle de solutions aqueuses acidulées très diluées d'acide laurique. Elle avait fait auparavant une étude analogue des acides gras plus légers et plus solubles. A partir de ses propres résultats, Mme Guastalla (10), a pu tracer le logarithme du coefficient de Traube (p/c) extrapolé aux dilutions extrêmes, en fonction du nombre de carbones de la molécules (fig. 6*a*), Ses points sont alignés (droite I) et la pente de la droite est égale à 2,6 différente de la valeur 3 obtenue auparavant par Langmuir (droite II, et aussi figure 6 *b* ci-dessus). Le résultat que j'ai obtenu moi-même est encadré par les droites I et II (fig. 6*a*).

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. K. Adam. — *Chem. Rev.* (1926), **3**, p. 172.
(2) N. K. Adam. — *The Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford University Press)* (1941).
(3) C. C. Addison. — *J. Chem. Soc.* (1946), p. 579.
(4) Bancelin. — *J. Chim. Phys.* (1925), **22**, p. 252.
(5) Ch. Bouhet (Thèse). — *Ann. Phys.* (1931) (10), **15**, p. 5.
(6) J. A. V. Butler, D. W. Thomson, W. H. Maclennan. — *J. Chem. Soc.* (1933), p. 674.
(7) J. K. Dixon, A. J. Weith jr., A. A. Argylie et D. J. Salley. — *Nature* (1949), **163**, p. 845.
(8) F. G. Donnan et J. T. Barker. — *Proc. Roy. Soc.* (1911), **A. 85**, p. 557.
(9) A. Frumkin. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 466.

(10) Lina P. GUASTALLA (à paraître dans le *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*).
(11) E. HUTCHINSON. — *J. Coll. Sci.* (1948), **3**, p. 413.
(12) I. LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1917), **39**, p. 1848 et 1883.
(13) J. W. MC BAIN et G. P. DAVIES. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1927, **49**, p. 2230.
(14) J. W. MC BAIN et T. F. FORD. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1936), **58**, p. 378.
(15) J. W. MC BAIN et C. W. HUMPHREYS. — *J. Phys. Chem.* (1932), **36**, p. 300.
(16) J. W. MC BAIN et R. C. SWAIN. — *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A. 154**, p. 608.
(17) J. W. MC BAIN et L. A. WOOD. — *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A. 174**, p. 286.
(18) L. MINASSIAN-SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, p. 822.
(19) J. MILLS. — *J. Phys. Chem.* (1945), **49**, p. 71.
(20) J. MILLS et L. SHEDLOWSKY. — *J. Phys. Chem.* (1944), **48**, p. 57.
(21) M. RAISON. — *Surface Chemistry, Butterworth Sci. Publ.* (1949), London.
(22) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **202**, p. 2134.
(23) L. WILHELMY. — *Ann. Phys.* (1863), **119**, p. 177.

THÉORIE DES PERTURBATIONS DANS L'APPROXIMATION DU MODÈLE MÉTALLIQUE

Application au changement du spectre d'absorption par substitution.

par S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS (*)
Université de Strasbourg, Institut de Physique

Manuscrit reçu le 20-7-54

SOMMAIRE

Etude de la théorie des perturbations d'une chaîne métallique dans l'approximation du premier ordre. Cette théorie est appliquée à l'étude du déplacement de la première bande d'absorption d'une polyméthine quand on remplace le carbone central par un azote plus électronégatif. La perturbation étant schématisée par un puits de potentiel de largeur a de profondeur V_0 au centre de la chaîne, on montre que si L est la longueur de la chaîne métallique, le signe du déplacement dû à la perturbation dépend, non seulement de la parité de l'état électronique occupé le plus élevé f, mais également du rapport $\zeta = \frac{a}{L}$. On discute ensuite les valeurs plausibles à donner à a et on montre que ce paramètre doit être de l'ordre de $a = 2{,}5$ s (s = 1,39 A°) c'est-à-dire beaucoup plus grand que la valeur admise par KUHN (a = 1 s). L'application à quelques molécules conduit à un bon accord avec la théorie du Modèle Métallique à M — 1 électrons. On discute également les causes du désaccord entre les calculs de KUHN et ceux des auteurs. Toutefois, il est plus correct d'étudier le problème dans une autre approximation qui fera l'objet de publications de l'un des auteurs.

1. Introduction.

Quand on se propose d'étudier l'application du modèle métallique (M.M.) à une plus vaste classe de polyméthines, il est nécessaire de tenir compte de perturbations du potentiel de la chaîne métallique (CH.M.). Une première tentative a été faite par les auteurs (1) pour étudier la localisation de certains électrons métalliques (E.M.). Plus récemment, H. KHUN (2) et indépendamment l'un de nous (3) ont étudié le problème de la substitution du carbone central d'une polyméthine symétrique par un atome d'azote plus électronégatif (**). Il s'est trouvé que ces deux théories ont conduit à des résultats opposés. La raison de ces contradictions n'apparaît pas d'une façon explicite dans la théorie rigoureuse, car les résultats de celle-ci sont obtenus sous forme de solutions d'équations transcendantes. L'un de nous a montré dans une note récente (5) que cette contradiction pouvait être étudiée analytiquement d'une façon simple en développant la théorie générale des perturbations du M.M. dans l'approximation du premier ordre. Nous nous proposons de développer cette théorie plus en détail dans ce premier mémoire et de discuter son application au problème des substitutions qui nous intéresse.

(*) Assistant à l'Université d'Alexandrie, actuellement Attaché de Recherches au C.N.R.S.

(**) L'un de nous a également étudié la perturbation du M. M. par une barrière de potentiel, attribuée à une torsion de la chaîne consécutive à un empêchement stérique (4).

2. Position du problème.

Nous allons comparer un M. M. non perturbé avec un M.M. perturbé par un puits (ou une barrière) fini placé au centre de la CH.M. Pour le modèle non perturbé à une dimension, nous allons considérer les électrons métalliques μ dans un potentiel nul sur une longueur L et infini partout ailleurs (*). Soit en plus x la variable de position le long de la CH.M. à une dimension.

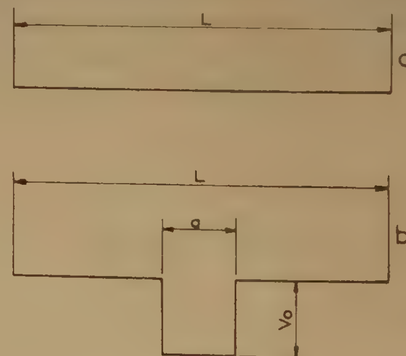


Fig. 1.

Pour le modèle perturbé, nous allons supposer encore que $V = o$ sur une longueur L de la CH.M.

(*) Sous « potentiel » nous entendons dans la suite de cet article « fonction potentielle » qui est l'énergie potentielle (fonction de x) d'un électron le long de la CH.M.

sauf au centre de celle-ci où le potentiel sera constant, $V = V_0$ sur une largeur $a/2$ de part et d'autre du milieu de la CH. M. Si la perturbation est un puits, on prendra un potentiel $V_0 < o$; si la perturbation est une barrière, $V_0 > o$. La figure 1 illustre les hypothèses de départ.

3. Comparaison des niveaux du modèle perturbé et du modèle non perturbé.

Les niveaux du modèle non perturbé sont donnés par la formule :

$$E_k = \frac{h^2 k^2}{8 m L^2} \qquad k = 1, 2, 3, 4, \ldots$$

ou h est la constante de PLANCK, m la masse de l'électron et k le nombre quantique métallique (n.q.M.). Comme L ne peut être déterminé expérimentalement, on écrit généralement :

$$(1) \ldots\ldots\ E_k = \frac{\nu_{fg}\ k^2}{2n+1}\ \text{cm}^{-1}$$

ou encore :

$$E_k = A k^2 \qquad \text{cm}^{-1}$$

où A est une constante caractéristique à déterminer dans chaque application, $A = \frac{\nu_{fg}}{2n+1}$

Dans la formule (1), ν_{fg} désigne le nombre d'onde de la transition du niveau occupé le plus élevé f (suivant le principe de PAULI) au niveau vide le plus bas g, n étant le n.q.M. correspondant à f (*). Les niveaux du modèle perturbé s'écrivent :

$$(2) \ldots\ldots\ E_k^\times = E_k + \varepsilon_k$$

avec :

$$(3) \ldots\ldots\ \varepsilon_k = \int_{-a/2}^{+a/2} \Psi_k\ V\ \Psi_k^\times\ dx$$

ou ε_K est une perturbation que nous supposons petite. Les fonctions d'onde (F.O.) non perturbées étant :

$$(4) \ldots\ldots\ \Psi_k = \sqrt{\frac{2}{L}}\ \sin\left(\frac{k\pi x}{L}\right)$$

On a :

$$(5) \ldots\ldots\ \varepsilon_k = \frac{2V}{L} \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \sin^2\left(\frac{k\pi x}{L}\right) dx$$

Le calcul donne :

$$(6) \ldots\ldots\ \varepsilon_k = \frac{V_0\ a}{L} - (-1)^k \frac{V_0}{\pi k} \sin\left(\frac{\pi k a}{L}\right)$$

(*) Voir classification de PLATT [6].

Cette formule est générale ; si $V_0 < 0$ elle correspond au cas du puits de potentiel ; si $V_0 > 0$ elle correspond à une barrière de potentiel.

Considérons le cas d'un puits : $V_0 < o$. On a alors finalement :

$$(7) \ldots\ldots\ E_k^\times = \frac{\nu_{fg}\ k^2}{2n+1} - \frac{V_0\ a}{Lhc} + (-1)^k \frac{V_0}{hc\,\pi\,k} \sin\left(\frac{\pi\,ka}{L}\right) \text{cm}^{-1}$$

On voit que la valeur de $E_k^\times$ dépend de $\frac{a}{L}$, V_0 et de la parité de k. La variation de $E_k^\times$ en fonction de $\varsigma = \frac{a}{L}$ et k est illustré sur la figure 2, pour un exemple pour lequel $A = 2.550\ \text{cm}^{-1}$ et $V_0 = -3{,}5$ e.v La valeur du terme correctif a été exagérée.

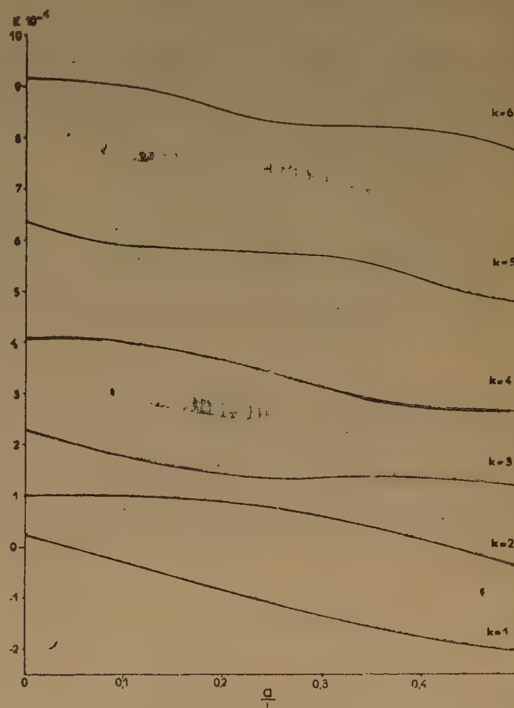


Fig. 2.

intentionnellement. On voit que cette variation est très complexe et qu'aussi bien les niveaux symétriques que les niveaux antisymétriques sont perturbés (*).

(*) Les valeurs négatives de E_k pour $k = 1$ et 2 indiquent que ces niveaux se situent à l'intérieur du puits de potentiel. Mais, il est à noter que l'approximation de nos calculs est mauvaise pour les niveaux de faible énergie.

La formule précédente se simplifie pour de très petites valeurs de a/L. En effet, dans ce cas on a :

$$E_k^\times = \frac{\nu_{fg}\, k^2}{2n+1} - \frac{2\, V_0\, a}{hcL}\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad k = 1,3,5,7,...$$

$$E_k^\times = \frac{\nu_{fg}\, k^2}{2n+1} \qquad \mathrm{cm}^{-1} \qquad k = 2,4,6,8,...$$

Ces formules ont été utilisées par KUHN (2). On voit qu'elles sont très simplifiées (*) par rapport aux formules rigoureuses.

Dans le cas d'une barrière de potentiel, la discussion est analogue, mais il y a lieu de prendre $V_0 > 0$, au lieu de $V_0 < 0$, ce qui change le signe des termes correctifs.

4. Etude de l'effet de la perturbation sur la position de la première bande d'absorption.

Soit ν_{fg} le nombre d'onde de la première bande d'absorption du modèle non perturbé. Elle correspond à la transition du niveau occupé le plus haut, f, au premier niveau libre le plus bas g.

On a pour la molécule non perturbée :

$$\nu_{fg} = A\,(2n + 1)\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Pour la molécule perturbée on trouve :

$$\nu_{fg}^\times = \nu_{fg} + \frac{V_0}{\pi hc}(-1)^n\, S$$

avec :

$$S = -\frac{1}{n+1}\sin\left\{\pi(n+1)\frac{a}{L}\right\} + \frac{1}{n}\sin\left(\frac{\pi na}{L}\right)$$

Nous allons étudier la différence $\Delta\nu_{fg} = \nu_{fg}^\times - \nu_{fg}$, Si $\Delta\nu_{fg} > 0$, l'effet de la perturbation est hypsochrome ; si $\Delta\nu_{fg} < 0$, l'effet est bathochrome. On peut écrire :

$$\Delta\nu_{fg} = \frac{V_0}{\pi hc}(-1)^n\, S \qquad \begin{array}{l} V_0 < 0 \text{ pour un puits} \\ V_0 > 0 \text{ pour une barrière.} \end{array}$$

Pour chacun des cas $V_0 > 0$ et $V_0 < 0$, on voit que le signe de cette différence dépend de celui de S et de la parité du niveau f. Un calcul élémentaire montre que S s'annule et change de signe une première fois pour $\zeta = p$, où $p \cong \frac{3n+1}{2n(n+1)}$

Nous avons représenté sur la figure 3 la variation de $\Delta\nu_{fg}$ pour une perturbation par un puits de profondeur égale à 3,5 e.v.

(*) Ces formules ne correspondent pas exactement à la figure 2 en ce qui concerne le passage à la limite $V_0 \to \infty$, $a \to 0$ avec aV_0 fini considéré par KUHN, car dans les calculs relatifs à la figure nous supposons V_0 = Constante.

L'examen des courbes de la figure 3 montre que pour $\zeta < p$, un puits de potentiel produit un effet bathochrome quand f est antisymétrique (n pair) et une perturbation hypsochrome quand f est symétrique (n impair). Par contre, quand $\zeta > p$ sans dépasser la valeur du deuxième zéro des courbes ci-dessus, l'effet est hypsochrome quand f est antisymétrique et bathochrome quand f est symétrique.

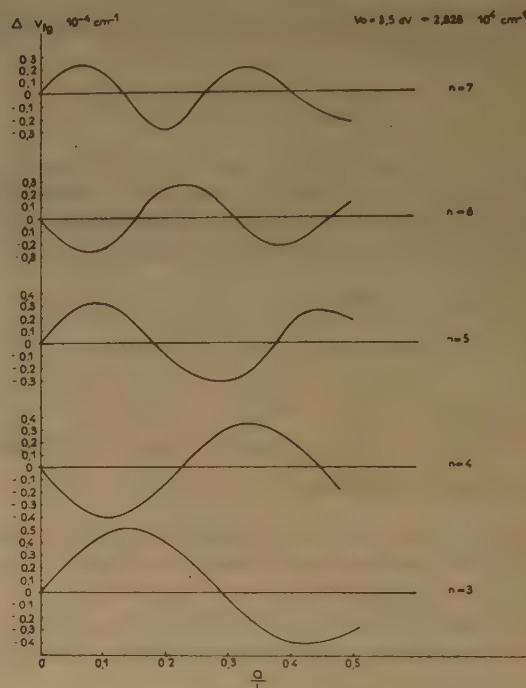


Fig. 3.

Quand on applique cette théorie à la comparaison de polyméthines simples avec des polyméthines substituées il est donc très important de prendre des valeurs correctes de ζ.

5. Evaluation de la dimension du puits de potentiel.

Soit s la distance interatomique dans une chaîne polyméthine. Si l'on place un électron dans le champ de l'atome substitué perturbateur, il se trouvera sous l'effet d'un potentiel — V sur une largeur $s/2$ de part et d'autre du noyau de l'atome perturbateur. Cette limite correspond aux dimensions de cet atome. Mais, de part et d'autre de l'atome perturbateur, son influence n'est pas nulle, mais s'étend suivant une loi coulombienne, comme le montre la figure. Le potentiel le long de la molécule non perturbée s'en trouve être affecté sur toute la lon-

gueur de la chaîne. On peut le représenter par la formule :

$$V = \frac{V_0 \, s}{L - s} - \frac{V_0 \, Ls}{2(L - s)} \left(\frac{1}{x} \right)$$

x étant la distance de l'électron de l'atome perturbateur.

Cherchons à simplifier les calculs en remplaçant l'effet du potentiel variable ci-dessus par celui d'une boîte de potentiel rectangulaire. On peut le faire en supposant que l'aire de la perturbation dans les deux cas est la même. On trouve alors pour la largeur de la boîte de potentiel $a \simeq 2{,}5$ s.

D'après cette évaluation, on trouve que si l'on cherche à schématiser l'effet perturbateur d'un atome substitué par une boîte de potentiel rectangulaire, la largeur de cette boîte doit être prise beaucoup plus grande que la dimension de l'atome perturbateur.

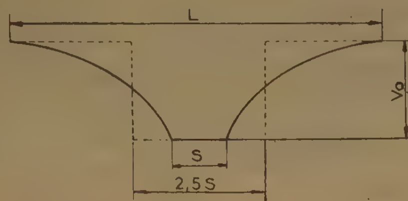


Fig. 4.

Il n'est pas nécessaire de développer une théorie plus précise dans cette approximation, car des calculs rigoureux ont été faits par l'un d'entre nous (7) et feront l'objet de deux publications à paraître sous peu.

Nous voudrions toutefois analyser la différence entre nos calculs et ceux de Kuhn.

6. Discussion.

Si M est le nombre d'atomes de carbone et d'azote dans une chaîne polyméthine, Kuhn admet que M + 1 électrons participent aux gaz électroniques qu'il place dans un potentiel constant tout le long de la chaîne. Ceci suppose que le doublet de l'azote trivalent qui se trouve au bout de la chaîne est délocalisé. Nous avons montré que ce point de vue était correct, mais que dans ce cas, il y avait lieu de tenir compte de la perturbation du potentiel aux deux extrémités de la chaîne. En effet, l'azote trivalent donne deux électrons μ, l'azote quadravalent en donne un, mais il est ionisé une fois. On voit donc que les azotes sont chacun une fois plus ionisés que les carbones. En schématisant cette perturbation par des puits de potentiel, nous avons montré que deux électrons étaient fortement localisés dans le voisinage des trous de potentiel et que, de ce fait, on devrait les considérer comme localisés autour des deux N en bout de chaîne. Cette localisation est effective, même pour des perturbations plus petites que celles que l'on doit normalement admettre. Par ailleurs, la localisation nivelle le potentiel le long de la chaîne, de sorte que finalement les M — 1 électrons qui restent se trouvent eux dans un potentiel constant. Nous avons préconisé à la suite de ces réflexions une « Théorie à M — 1 électrons » (1).

M. Kuhn (8) a objecté à nos arguments en reprenant nos calculs et en choisissant arbitrairement des perturbations aux extrémités de la chaîne suffisamment petites pour ne perturber que d'une façon négligeable les F. O. de l'état le plus bas (*).

Le désaccord entre notre point de vue et celui de Kuhn est sans importance dans l'étude des molécules non perturbées, car les résultats des calculs dépendent d'un paramètre que l'on peut adapter dans l'une des variantes aussi bien que dans l'autre, de façon à obtenir un bon accord.

Toutefois, dans certains cas, le nombre d'électrons métalliques est capital. Nous avons étudié des molécules dans le modèle ramifié. Dans certains cas, les calculs ne dépendent d'aucun paramètre inconnu et dans ces cas la comparaison avec l'expérience donne raison d'une façon décisive au modèle à M — 1 électrons que nous préconisons (9).

En ce qui concerne l'étude des molécules substituées, le nombre d'électrons métalliques semblerait également capital. Toutefois, on a vu que les résultats des calculs de perturbation dépendent non seulement de la parité du niveau d'énergie occupé le plus haut f, mais également de l'importance de la perturbation caractérisée par le paramètre a dans nos calculs.

H. Kuhn se sert de la théorie à M + 1 électrons et admet une valeur de $a = s$ relativement petite, par conséquent $\frac{a}{L} < p$. Il obtient des résultats plausibles. Mais, comme nous venons de le montrer, a doit être pris certainement plus grand que s et nos calculs nous conduisent à une valeur de l'ordre de $a = 2{,}5$ s. Dans ce cas la théorie à M + 1 électrons serait en contradiction avec les faits. Par ail-

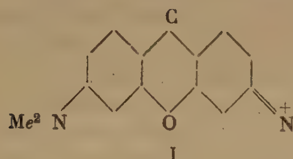
(*) Nous n'avons pas cru devoir répondre directement à la polémique de M. Kuhn qui, à notre regret, a dépassé les limites d'une discussion courtoise. Nous estimons que la suite des mémoires que nous faisons paraître sur le modèle métallique constitue une réponse suffisante sur la partie scientifique du différend. Nous n'avons pas l'intention de poursuivre une polémique sur une autre base.

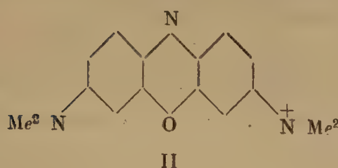
leurs, les hypothèses de départ de H. KUHN présentent, à notre avis, un deuxième point faible. En effet, H. KUHN considère que le doublet de l'azote central est localisé alors que celui de l'azote en bout de chaîne est considéré comme délocalisé. Aucun argument n'appuie cette hypothèse par ailleurs. Cette façon de procéder paraît inconséquente. Il semble préférable d'admettre, soit la localisation des deux doublets des azotes trivalents, soit la délocalisation (*) des deux doublets. Dans les deux cas, les calculs sont en assez bon accord avec l'expérience, comme nous allons le voir dans les applications qui suivent. Nous allons supposer dans ces calculs, que les deux doublets des azotes trivalents sont localisés.

7. Application.

Pour illustrer la théorie précédente, nous l'avons appliquée à quelques colorants.

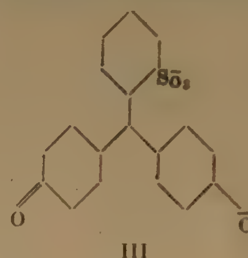
a) En premier lieu, nous avons comparé les colorants I et II (Pyronine et Oxazine). Nous avons supposé dans cette étude, que pour I 10 électrons μ étaient placés dans un potentiel constant. Le colorant substitué comportera également 10 électrons μ. Mais, ces électrons sont placés dans un potentiel constant qui comporte au centre un puits de potentiel de profondeur — V_0 et de largeur *a*.

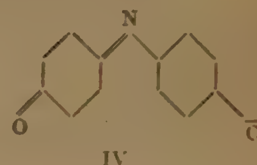


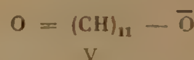


Pour le colorant I, la longueur d'onde de la première bande d'absorption, $\lambda_{exp\,(fg)} = 5460$ Å. Ceci fixe la valeur du paramètre $L = 13,5$ Å $= 9,8$ s. La longueur d'onde de la première bande de l'Oxazine est $\lambda = 6655$ Å. En prenent $a = 2,5$ s on a $\frac{a}{L} = 0,25$, par ailleurs $p = 0,18$ donc $\frac{a}{L} > p$. Pour obtenir un bon accord avec l'expérience, on doit prendre la valeur $V_0 = -3,8$ e.v. Cette valeur est tout à fait plausible. Notons que l'approximation de nos calculs n'est pas bonne pour les niveaux d'énergie les plus bas, mais elle est bonne pour les niveaux d'énergie *f* et *g* qui intéressent la transition en question. Par ailleurs, l'approximation qui consiste à traiter les doublets des azotes trivalents comme localisés quand il y en a plus qu'un dans la chaîne n'est pas satisfaisante, comme l'un de nous l'a montré ([10]). Nous ne l'avons utilisé ici qu'à titre d'exemple.

b) Nous avons également étudié deux groupes de colorants oxygénés III, IV, V et VI.






$O = (CH)_{11} - \overline{O}$

V


$O = (CH)_5 - N = (CH)_5 - \overline{O}$

VI

La justification de la comparaison des colorants III et V avec leurs substitués nécessite quelques commentaires dans ces deux cas.

La comparaison entre III et IV ne peut être faite que si aucun autre facteur que la substitution n'influe sur la première bande d'absorption. Ceci doit être, en effet, le cas pour ces deux colorants. En effet, il n'y a pas lieu de s'attendre à ce que le groupement $(C_6H_4)SO_3$ influe sur la première bande d'absorption. Nous avons montré que la Pyronine avait à peu de chose près le même spectre que la Rosamine et la Rhodamine B, sauf la première bande dans l'U.V. qui est attribuée à la collaboration entre le groupement extérieur à la chaîne avec tout ou partie de celle-ci. Nous croyons donc que la comparaison de III et IV est légitime tout au moins à titre qualitatif. On a, pour ces colorants, $\lambda_{III} = 5600$ Å, $\lambda_{IV} = 6300$ Å. En admettant encore 10 électrons métalliques pour ces deux colorants, on trouve alors : $L = 9,8$ s d'où $\frac{a}{L} = 0,25$ et comme

(*) L'un de nous ([10]) a montré que si on considérait les doublets des deux azotes d'une molécule substituée comme délocalisés, on pouvait rendre compte d'une façon très satisfaisante des propriétés de certains indicateurs colorés, comme le bleu de méthylène. Des calculs plus rigoureux effectués par EL KOMOSS justifient les simplifications admises dans le mémoire en question.

$p = 0{,}18$, on a encore $\frac{a}{L} > p$. On obtient le résultat correct avec $V_0 = -2{,}45$ e.v. Le déplacement est bien bathochrôme, comme le voudrait notre théorie.

Pour le deuxième groupe de colorants, la comparaison est plus douteuse. En effet, le colorant V n'a pas été étudié. La longueur d'onde de la première bande d'absorption a été calculée par SCHWARZENBACH [11] et KUHN en se basant sur la loi de variation de la longueur d'onde des homologues inférieurs en fonction de l'augmentation du nombre de groupe $(CH)_2$. Cette variation est linéaire, mais comme l'homologue étudié le plus élevé est en $(CH)_5$ (!) nous croyons que le calcul ne peut être fait avec une certitude suffisante. Nous ne donnons les valeurs suivantes qu'à titre de comparaison avec les calculs de KUHN, mais nous n'y attribuons qu'une valeur qualitative. A ce titre (et toutes réserves faites), on trouve pour $\lambda_V = 6700$ Å et $\lambda_{VI} = 5.500$ Å (mesuré par SCHWARZENBACH). On obtiendrait le résultat correct avec notre théorie (déplacement hypsochrôme par substitution) avec $V_0 = -4{,}6$ e.v. et $\frac{a}{L} > p \left(\frac{a}{L} = 0{,}23,\ p = 0{,}18\right)$. La valeur de V_0 est encore assez plausible compte tenu des extrapolations faites.

8. Conclusions.

La théorie approximative de déplacement de la première bande d'absorption par substitution d'un azote au carbone central d'une chaîne polyméthine conduit dans le modèle métallique à (M-1) électrons à des résultats qualitatifs de signe correct. Un paramètre caractérisant la perturbation introduite par substitution (la profondeur du puits de potentiel $V_0 < o$) permet d'obtenir un accord satisfaisant avec l'expérience pour des valeurs plausibles du paramètre. Mais, il est plus correct d'utiliser une théorie faisant intervenir des hypothèses plus plausibles que celles qui sont à la base des calculs développés ici. Cette théorie a été développée avec succès par l'un de nous et fera partie d'une prochaine publication.

L'approximation de la théorie de perturbation développée dans ce mémoire est mauvaise pour des molécules à chaîne courte. D'une part il est peu plausible de supposer les deux doublets des azotes trivalents comme localisés, alors que les trois azotes sont très rapprochés. D'autre part, les perturbations sont trop importantes par rapport aux valeurs des énergies des niveaux perturbés. Nous n'avons donc pas tenté d'appliquer notre théorie à de telles molécules, d'autant plus qu'il est plus plausible de développer la théorie d'une façon différente comme le montrera l'un de nous dans de prochaines publications.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *J. de Chimie Physique* (1950), **47**, p. 798.
(2) H. KUHN. — *H.C.A.* XXXIV (1951), p. 2371.
(3) S. G. EL KOMOSS. — A paraître prochainement.
(4) S. NIKITINE. — *J. de Chimie Physique* (1953), **50**, p. 407.
(5) S. NIKITINE. — *C. R.* (1953), **236**, p. 2051.
(6) J. PLATT. — *J. of. Chem. Phys.* (1949), **17**, p. 484 ; voir également S. NIKITINE. — *J. de Chimie Physique* (1953), **50**, p. 282.
(7) S. G. EL KOMOSS. — A paraître prochainement.
(8) H. KUHN et W. HUBER. — *J. de Chimie Physique*, (1951) **48**, p. 381.
(9) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *C. R.* (1953), **236**, p. 62.
(10) S. NIKITINE. — *J. de Chimie Physique* (1952), **49**, p. 175 ; *Gazzetta Chim. Italiana* **82**, (1952) 476.
(11) G. SCHWARZENBACH et R. WEBER. — *H. C. A.* (1942), **25**, p. 1628 ; G. SCH
G. SCHWARZENBACH, K. LUTZ et E. FELDER. — *H.C.A.* (1944), **27**, p. 576.

LE POUVOIR DE CONJUGAISON DES CARBONES AROMATIQUES ET L'EFFET BATHOCHROME DES MÉTHYLES

par Bernard PULLMAN et Gaston BERTHIER
(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris, Ve)

Manuscrit reçu le 3-11-54

SOMMAIRE

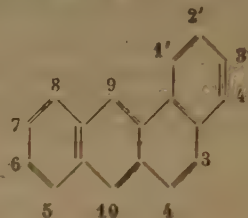
Les auteurs montrent que la grandeur de l'effet bathochrome d'un méthyle sur le spectre d'absorption d'un hydrocarbure polybenzénique dépend, pour chaque carbone, de la différence entre son pouvoir de conjugaison dans le premier état excité et son pouvoir de conjugaison dans l'état fondamental. Cette différence peut être mesurée par la différence entre les indices de valence libre correspondants.

Il est bien connu que la substitution d'un méthyle sur un hydrocarbure polybenzénique a pour effet usuel, en l'absence de facteurs stériques, de provoquer un léger déplacement bathochrome de la bande d'absorption de la plus grande longueur d'onde (λ_{max}), sans modifier autrement d'une façon sensible l'allure générale du spectre ([1], [2]). Parfois, un déplacement analogue s'observe également pour d'autres bandes d'absorption.

La grandeur de ce déplacement dépend de la position qu'occupe le méthyle sur la périphérie moléculaire et A. Pullman a indiqué ([3]) qu'il semblait être, en première approximation, d'autant plus prononcé que le substituant est fixé sur un carbone possédant dans l'hydrocarbure initial (non substitué) un plus grand indice de valence libre. Une telle corrélation paraissait d'ailleurs assez satisfaisante, car l'indice de valence libre d'un carbone détermine le *pouvoir de conjugaison total* du substituant ([4]) et il est naturel que l'effet du méthyle sur la position des bandes d'absorption dépende, dans une certaine mesure, de ce pouvoir. A la place de l'indice de valence libre, on peut naturellement utiliser, pour mesurer le pouvoir de conjugaison total d'un carbone, son autopolarisabilité, les deux grandeurs évoluant dans les hydrocarbures polybenzéniques d'une façon parallèle ([5]).

La corrélation simple précitée, relativement bien réalisée dans les molécules de faibles dimensions, l'est beaucoup moins dans les hydrocarbures volumineux. Le phénomène est représenté pour le cas particulièrement important (à cause de ses relations avec le problème de l'activité cancérogène, *vide infra*) des dérivés méthylés du benzo-1-2 anthracène (I) dans les cinq première colonnes du tableau I.

En principe, il conviendrait de prendre en considération essentiellement la bande K du spectre du benzanthracène, qui est la plus proche du visible (fig. 1).



I

Toutefois, cette bande qui est de faible intensité n'est pas identifiable dans tous les dérivés méthylés. On se contente donc d'établir des corrélations avec les bandes suivantes. Celles-ci ayant par ailleurs une structure fine assez complexe, il est usuel

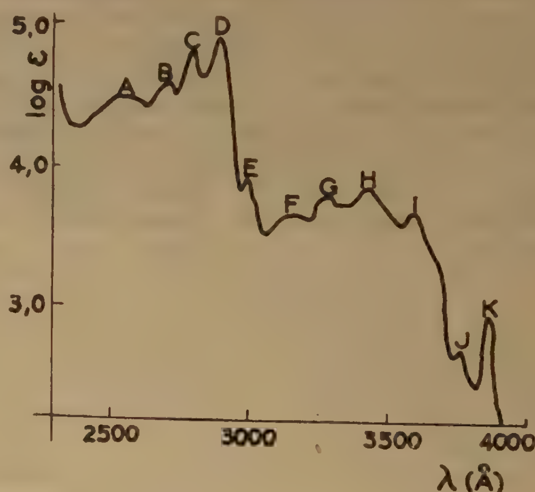


Fig. 1. — Spectre d'absorption ultra-violette du benzo-1-2 anthracène.

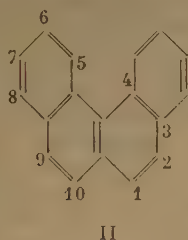
de choisir des maxima bien déterminés dont l'évolution est facile à suivre d'un dérivé à l'autre, tels que les maxima H et D. Ce sont les déplacements de ces maxima (ΔH et ΔD) qui figurent dans le tableau I.

Tableau I

Position du méthyle dans le benzanthracène	(6) Δ H (en Å)	(6) Δ D (en Å)	(7) Valence libre	(8) Autopolarisabilité (en 1/β)	(11) $\Delta_{N \to V_1}$ (en β)	Δ F
3′	15	25	0,404	0,404	0,0011	0,012
6	15	25	0,407	0,409	0,0044	0,034
7	10	— 5	0,408	0,410	0,0066	0,051
2′	35	15	0,409	0,410	0,0049	0,037
1′	5	0	0,440	0,429	0,0000	0,000
4′	55	35	0,451	0,439	0,0030	0,023
4	15	10	0,455	0,441	0,0105	0,080
3	30	50	0,456	0,449	0,0099	0,076
8	35	— 5	0,456	0,449	0,0107	0,082
5	20	50	0,458	0,452	0,0124	0,090
9	35	105	0,502	0,495	0,0183	0,140
10	40	135	0,514	0,513	0,0235	0,179

On constate qu'effectivement, il existe une certaine corrélation entre les déplacements spectraux et la valence libre du carbone qui porte le substituant, mais il est évident également que cette corrélation est loin d'être rigoureuse.

Très récemment, Badger et Walker (9) ont étudié du même point de vue les spectres des dérivés méthylés du benzo-3-4 phénanthrène (II). L'analyse de ces résultats est également difficile, du fait de la complexité du spectre (fig. 2), mais l'examen du tableau II, qui indique le déplacement de quelques



II

maxima représentatifs et les compare aux valences libres des carbones qui portent le substituant, permet néanmoins de conclure que la corrélation entre ces deux grandeurs est dans la série du benzo-3-4 phénanthrène moins bonne qu'elle ne l'était dans la série du benzo-1-2 anthracène. En particulier, elle ne s'applique pas au méthyl-5 benzo-3-4 phénanthrène dont l'effet est particulièrement élevé.

Cet état de chose n'est pas surprenant puisque de toute évidence la relation entre le déplacement bathochrome et la valence libre des carbones dans *l'état fondamental des molécules* ne peut pas être rigoureuse. En effet, le déplacement spectral de λ_{max} résulte de l'influence du méthyle à la fois sur les caractéristiques de l'état fondamental de la molécule et sur celles de son premier état excité. Par conséquent, il ne peut être lié exclusivement à une caractéristique du premier de ces états. D'autre part, ce déplacement est déterminé, en fait, non pas par la valeur des *indices structuraux* de la position qui porte le substituant mais par l'influence de celui-ci sur *les niveaux énergétiques* de la molécule. Une corrélation avec les indices structuraux n'est pas exclue, mais *pour être significative, elle devrait être fondée sur une relation entre ces indices et la perturbation des niveaux énergétiques.*

Nous allons montrer maintenant qu'une telle corrélation est possible à établir et indiquer la forme qu'elle prend.

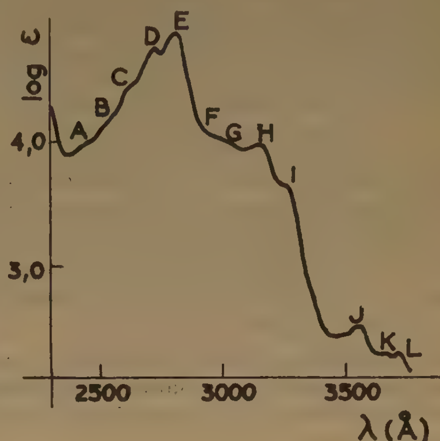


Fig. 2. — Spectre d'absorption ultra-violette du benzo-3-4 phénanthrène.

Considérons donc un état excité provenant du passage d'un électron d'une orbitale occupée dans l'état fondamental à une orbitale libre. Dans la méthode des orbitales moléculaires classique, la différence entre l'énergie électronique totale de l'état fondamental et celle de l'état excité ainsi obtenu se

Tableau II

Pos. du méthyle dans le benzophénanthrène	Δ E (en Å)	Δ H (en Å)	Δ J (en Å)	(8) Valence libre	(8) Auto-polaris. (en 1/β)	$\Delta_{N \to V_1}$ (en β	Δ F
6	15	15	25	0,407	0,408	0,0043	0,032
7	15	15	15	0,404	0,409	0,0082	0,061
5	50	65	80	0,445	0,435	0,0164	0,121
1	20	15	45	0,448	0,438	0,0022	0,017
8	40	35	30	0,450	0,440	0,0138	0,102
2	20	30	20	0,451	0,442	0,0154	0,115

réduit, dans le cas des transitions $N \rightarrow V_1$, à la différence (algébrique) entre les niveaux électroniques individuels mis en jeu. Si la fixation d'un substituant sur un hydrocarbure aromatique ne modifie pas l'origine des niveaux intervenant dans les transitions, on peut donc se borner à ne considérer que les déplacements de niveaux qu'elle produit. On trouve que, en première approximation, le déplacement de l'orbitale la plus haute occupée Ψ_i est proportionnel au carré c^2_{ni} du coefficient de l'orbitale atomique φ_n relative au carbone n portant le substituant, et que de même le déplacement de l'orbitale la plus basse libre Ψ_j est proportionnel au carré c^2_{nj}. L'influence du substituant sur la bande d'absorption est la résultante de ces deux effets. Ainsi, dans le cas du méthyle, les niveaux d'énergie des orbitales Ψ_i et Ψ_j égaux à K_i et K_j dans l'hydrocarbure non substitué, subissent des déplacements Δ_i et Δ_j donnés par les relations :

$$\Delta_i = c^2_{ni} \, [\delta\alpha_n - \beta^2_{cc} \, G(K_i)] \quad (1)$$
$$\Delta_j = c^2_{nj} \, [\delta\alpha_n - \beta^2_{cc} \, G(K_j)]$$

où $\delta\alpha_n$ est le paramètre coulombien représentant l'effet du méthyle sur l'intégrale α_n relative au carbone substitué, β_{cc} l'intégrale d'échange de la liaison $C_{arom.} - C_{aliph.}$ et G le rapport des valeurs prises par les déterminants séculaires relatifs aux groupements H_3 et $C{\equiv}H_3$ isolés pour K_i et K_j [10].

On peut montrer que le méthyle provoque une élévation à la fois de la plus haute orbitale occupée et de l'orbitale libre la plus basse. Dans le cas d'un hydrocarbure alternant, on a :

$$c^2_{ni} = c^2_{nj} \quad (2)$$

si bien que le déplacement de la bande d'absorption $N \rightarrow V_1$ est proportionnel au carré du coefficient c_{nj} :

$$\Delta_{N \rightarrow V_1} = \Delta_j - \Delta_i = A c^2_{nj} \quad (3)$$

Ce déplacement est toujours bathochrome (ou au plus nul si c^2_{nj} est négligeable) parce que la plus haute orbitale occupée s'élève davantage que la plus basse orbitale libre.

D'autre part, calculons maintenant la variation de valence libre, ΔF_n, du carbone n dans l'hydrocarbure non substitué, quand on passe de l'état fondamental au premier état excité ; on a :

$$(F_n)_{V_1} = (F_n)_N - (\sum_q c_{nj} \, c_{qj} - \sum_q c_{ni} \, c_{qi}) \quad (4)$$
$$\Delta F_n = (F_n)_{V_1} - (F_n)_N = - (\sum_q c_{nj} \, c_{qj} - \sum_q c_{ni} \, c_{qi})$$

où les sommations précédentes sont étendues à l'ensemble des liaisons n-q qui aboutissent à l'atome n. En vertu des relations :

$$c_{ni} \, K_i + \sum_q c_{qi} = 0$$
$$c_{nj} \, K_j + \sum_q c_{qj} = 0 \quad (5)$$

qui lient entre eux les coefficients des orbitales Ψ_i et Ψ_j, on peut écrire :

$$\Delta F_n = c^2_{nj} \, K_j - c^2_{ni} \, K_i \quad (6)$$

Comme dans tous les hydrocarbures polybenzéniques K_i est négatif et K_j est positif (la plus haute orbitale occupée est liante, la plus basse orbitale libre est antiliante) le passage de l'état fondamental au premier état excité produit une augmentation de la valence libre sur chacun des carbones. En raison de la relation (2) et de l'égalité :

$$K_j = - K_i \quad (7)$$

valable dans les hydrocarbures alternants, on a :

$$\Delta F_n = 2 \, c^2_{nj} \, K_j \quad (8)$$

En reportant cette expression dans la formule (3), on voit que le déplacement bathochrome de la transition $N \rightarrow V_1$ sous l'influence de la substitution méthylique sur un carbone donné est proportionnel à l'accroissement de la valence libre de ce carbone lors du passage de l'hydrocarbure non substitué de l'état fondamental au premier état excité :

$$\Delta_{N \rightarrow V_1} = B \, \Delta \, F_n \qquad (B = A/2K_j)$$

La valence libre d'un carbone aromatique pouvant être considérée comme symbolisant la grandeur de son pouvoir de conjugaison on peut donc dire que *l'ampleur de l'effet bathochrome lié à une substitution méthylique dépend de l'accroissement du pouvoir de conjugaison du carbone sur lequel est fixé le substituant, lors du passage de l'hydrocarbure non substitué correspondant de son état fondamental au premier état excité.* En présence de ce nouveau résultat, on se rend compte aisément du caractère approximatif de la proposition antérieure qui liait la grandeur de l'effet bathochrome au pouvoir de conjugaison des carbones dans le seul état fondamental des hydrocarbures.

Une remarque importante s'impose immédiatement. La corrélation nouvelle proposée ici est, comme nous venons de le dire, plus rigoureuse que la corrélation considérée antérieurement. Néanmoins, il est bien évident que *la valeur de $\Delta \, F_n$ ne saurait rendre compte correctement de la grandeur relative du déplacement bathochrome expérimental que dans la mesure où le calcul de $\Delta_{N \rightarrow V_1}$ lui-même est capable de le faire.* Or, on sait bien aujourd'hui que l'évaluation des énergies d'excitation par le procédé classique de la méthode des orbitales moléculaires ne constitue, en fait, qu'une première approximation dont les indications sont souvent insuffisantes. La même insuffisance caractérise alors les indications fournies par l'évaluation des Δ F.

Avec cette remarque présente à l'esprit examinons maintenant quelques résultats numériques. Les deux dernières colonnes des tableaux I et II contiennent les valeurs de $\Delta_{N \rightarrow V_1}$ calculées pour les différents

méthylbenzanthracènes et méthylbenzophénanthrènes par le procédé indiqué tout à l'heure et les valeurs de Δ F des carbones périphériques du benzanthracène et du benzophénanthrène. L'examen de ces données en relation avec celles des colonnes précédentes des mêmes tableaux conduit aux conclusions principales suivantes :

1. Comme prévu par la théorie il existe un parallélisme complet entre les valeurs de $\Delta_{N \to V_1}$ et celles de Δ F pour toutes les positions considérées ;

2. Les valeurs de $\Delta_{N \to V_1}$ (et par conséquent celles de Δ F) rendent compte des résultats expérimentaux d'une façon plus satisfaisante que ne le faisaient les valeurs de la valence libre des carbones dans le seul état fondamental (ou, ce qui revient au même, les valeurs des autopolarisabilités). Tel est surtout le cas pour la série du benzophénanthrène où l'on remarque en particulier que la théorie traduit bien l'effet bathochrome élevé correspondant à une substitution sur le carbone 5. Dans la série du benzanthracène, la théorie rend compte correctement des effets bathochromes très forts et très faibles, mais pas toujours des effets intermédiaires. Comme indiqué tout à l'heure, cet état de choses provient des limites mêmes de l'applicabilité de la méthode L.C.A.O. à l'étude des problèmes spectroscopiques.

3. Différents auteurs dont Badger et ses collaborateurs avaient tendance à attribuer aux facteurs stériques l'absence de tout effet bathochrome dans le méthyl-1′ benzanthracène (6). Toutefois, c'est également aux effets stériques que Badger et Walker (9) proposaient de faire appel pour expliquer l'effet bathochrome « anormalement » grand du méthyl-5 benzophénanthrène. Les effets stériques susceptibles d'intervenir dans ces deux cas étant probablement assez semblables (interaction avec certaines positions voisines), il y avait de toute évidence une contradiction interne entre ces deux hypothèses, contradiction qui n'a pas échappé d'ailleurs aux auteurs précités. Or, il est remarquable de constater que le calcul de $\Delta_{N \to V_1}$ (ou de Δ F) rend parfaitement bien compte des faits expérimentaux sans qu'il soit nécessaire de faire appel à aucune hypothèse particulière. Cela ne veut pas dire naturellement que des tensions stériques n'existent pas dans les composés en question. L'examen des dimensions interatomiques montre au contraire qu'elles y sont inévitables. Néanmoins, il est évident qu'elles n'interviennent pas sensiblement dans la détermination des propriétés spectroscopiques, tout au moins celles étudiées ici, des composés précités (12).

Pour terminer, nous voudrions encore faire les remarques suivantes :

1. Les corrélations établies dans cet article ne s'appliquent qu'aux dérivés méthylés des hydrocarbures alternants. Elles ne sont plus vérifiées dans les hydrocarbures non alternants pour lesquels on observe d'ailleurs, comme nous l'avons déjà remarqué (2) aussi bien des effets bathochromes que des effets hypsochromes de λ_{max}, sous l'effet d'une substitution méthylique. Le problème de ces composés sera repris dans une publication prochaine de notre laboratoire. (*)

2. Des auteurs japonais (13) ont introduit récemment la notion d'électrons de frontière (« frontier electrons ») dont ils définissent la densité ρ_n sur un carbone n, comme égale à la quantité :

$$\rho_n = c^2_{nj} + c^2_{nl}$$

Il est immédiatement évident que, dans les hydrocarbures alternants, ρ_n est proportionnel à Δ F_n, de sorte que les valeurs relatives de ρ_n peuvent également être utilisées pour prévoir les grandeurs relatives des déplacements spectraux (la validité du procédé ayant les mêmes limites que celles indiquées à propos du calcul de Δ F) (14).

3. Divers auteurs ont envisagé la possibilité d'une relation entre la grandeur de l'effet bathochrome du méthyle et l'influence de ce substituant sur le pouvoir cancérogène des hydrocarbures aromatiques. Une étude critique de données disponibles montre qu'en fait aucune corrélation significative de ce genre n'existe et explique les raisons des corrélations partielles (très partielles) observées parfois dans ce domaine. Cette étude est présentée en détail ailleurs (15) et nous n'y reviendrons pas ici.

(*) Voir A. Julg, *Compt. Rend.* 1954 **239**, 1498,

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson éditeur, Paris, 1952, p. 513-519.

(2) La situation est plus complexe dans les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes, comme par exemple l'azulène, dans lesquels la substitution méthylique peut provoquer, selon la position occupée par l'alcoyle, un déplacement bathochrome ou hypsochrome de λ_{max} : B. Pullman, M. Mayot et G. Berthier. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 257 (voir aussi C. A. Coulson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 933 ; H. C. Longuet-Higgins et R. G. Snowden. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1404 ; T. Nakajima. — *Science Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 1953, **5**, 98).

(3) A. Pullman. — *Compt. Rend.*, 1947, **224**, 1354.

(4) B. Pullman. — *Compt. Rend.*, 1946, 222, 1396 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 533. Voir aussi référence 1, p. 172-175.

(5) Voir référence 1, p. 211-213, 563-564 et 566-570.

(6) Les données expérimentales sont d'après N. Jones. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 148 ; *Chem. Rev.*, 1943, **32**, 1 et G. M. Badger, R. S. Pearce et R. Pettit. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1112.

(7) Calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires : G. Berthier, C. A. Coulson, H. H. Greenwood et A. Pullman. — *Compt. Rend.*, 1948, **226**, 1906.

(8) D'après H. H. Greenwood. — *Brit. J. Cancer*, 1951, **5**, 441 et G. M. Badger, R. S. Pearce et R. Pettit. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1112.

(9) G. M. Badger et I. S. Walker. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 3238.

(10) G. Berthier. — *Thèse*, Paris 1951 et E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Loewenthal, B. Pullman et A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 669.

(11) A. Pullman, G. Berthier et B. Pullman. — *Acta union int. contre Cancer*, 1950, **7**, 140.

(12) Il est à prévoir, pour des raisons déjà indiquées, que la théorie basée sur l'approximation classique, L.C.A.O., de la méthode des orbitales moléculaires ne réussira probablement pas toujours à interpréter d'une façon aussi naturelle des cas analogues. Ainsi tel ne serait pas le cas, par exemple, des dérivés méthylés du chrysène. L'expérience indique que les plus forts effets bathochromes ont lieu lors d'une méthylation du chrysène sur les positions 1 et 6 (W. R. Brode et J. W. Patterson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3252). Le calcul de $\Delta N \rightarrow V_1$ prévoit au contraire que le plus fort déplacement bathochrome devrait se produire lors d'une méthylation en 2. Une étude plus approfondie de ce cas est donc indispensable.

(13) K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 722 ; K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1433. K. Fukui, T. Yonezawa et C. Nagata — *Bull. Chem. Soc.* Japon, 1954 **27**, 423.

(14) Les auteurs japonais de la référence 13 utilisent la grandeur ρ_n surtout pour l'interprétation de la réactivité des hydrocarbures polybenzéniques. Le succès assez appréciable qu'ils obtiennent de cette façon provient le plus probablement du parallélisme prononcé qui existe entre ρ_n (ou ΔF_n) et la valence libre du carbone *n* dans l'état fondamental. Ce parallélisme n'est toutefois pas toujours complet et dans ce cas les prévisions de la réactivité basée sur l'indice de valence libre paraissent plus satisfaisantes que les prévisions basées sur ρ_n. Ainsi, par exemple, dans le benzo-3-4 phénanthrène, la plus grande valence libre est celle du carbone 2, alors que la plus grande valeur de ρ_n (ou de ΔF_n) correspond au carbone 6. Or, c'est le carbone 2 qui constitue bien le centre le plus réactif de cette molécule pour diverses sortes de substitutions. Nous examinerons ce problème avec plus de détail dans une publication prochaine.

(15) A. Pullman et B. Pullman. — *La structure moléculaire et la cancérisation par les substances chimiques*, Masson éditeur, Paris, 1955.

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE DES COMPOSÉS BINAIRES

par M. René BENOIT
(Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble)

Manuscrit reçu le 10-11-54

CHAPITRE I

LES SULFURES DE FER

1. Travaux antérieurs.

Les sulfures FeS_n présentent des propriétés physiques très complexes. Des nombreux travaux expérimentaux qu'ils ont suscités, nous pouvons tirer les grandes lignes suivantes, d'abord dans le domaine cristallographique, ensuite dans le domaine paramagnétique.

Les FeS_n appartiennent en première approximation au type B8 d'Ewald (NiAs). Haraldsen (1) a montré que FeS présente une surstructure (2) qui peut disparaître de deux façons : soit par addition de soufre, autour de la composition $FeS_{1,04}$, soit par élévation de température, vers 120° C.

Buerger (3) et Byström (4) ont étudié des pyrrhotines naturelles et signalé l'existence d'une surstructure faiblement monoclinique. Bertaut (5) a donné la structure complète d'une pyrrhotine magnétique, et en particulier a décrit la surstructure des lacunes (fig. 1), dont nous verrons plus loin l'importance capitale. Le composé défini correspondant a pour formule Fe_7S_8. Au delà de $FeS_{1,150}$, la phase pyrite FeS_2 apparaît sur les diagrammes de rayons X. Entre les compositions FeS et $FeS_{1,120}$, l'axe sénaire c de ces corps présente une contraction vers 320° C, et la courbe a (T) donnant la variation de l'axe cristallographique a, présente à la même température un coude.

Les propriétés magnétiques sont au moins aussi complexes : FeS est un antiferromagnétique, comme le suggère le fait que K passe par un maximum lorsque T s'élève (*). Le point de Néel est situé vers 320° C. La disparition de la surstructure de FeS, autour de 120° C, se traduit dans les courbes de susceptibilités par une discontinuité (1). Si maintenant nous faisons varier la composition de ces sulfures, nous constatons que l'addition de fer, de soufre, et d'autres corps (Cu, Zn, As...) (Michel (6), au sulfure stoéchiométrique FeS fait apparaître le ferromagnétisme. On ne sait à peu près rien sur les composés riches en fer. Les composés situés entre FeS et $FeS_{1,090}$ sont caractérisés par l'apparition autour de 200° C du « pic v », c'est-à-dire d'une brusque augmentation de χ qui redevient normal vers 300° C. Ce maximum de χ, de plus en plus aigu quand n croît, annonce le ferromagnétisme.

Notre dessein a été de préciser ces études en nous plaçant dans trois cas typiques, et en effectuant les mesures dans un intervalle de température beaucoup plus étendu.

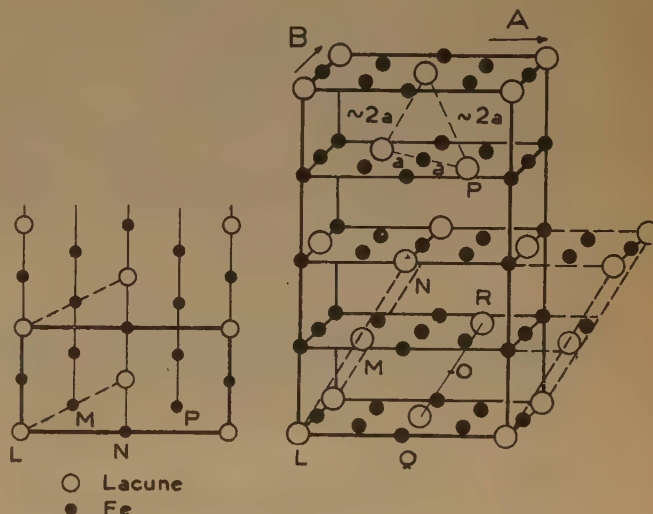


FIG_1

Les sulfures étudiés ont été préparés par synthèse directe suivie d'un recuit prolongé vers 1000° en ampoule de quartz scellée sous vide.

2. Etude de FeS.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilités jusque vers 1.000° C environ, sur un échantillon recuit et un autre trempé. L'utilisation des hautes températures nous a permis une bonne détermi-

(*) V. réf. (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21).

nation des constantes de CURIE. Nous avons retrouvé dans l'état recuit, comme le montre la courbe *a* (fig. 2), à 120° C la brusque augmentation de susceptibilité due à la disparition de la surstructure, et vers 340° C le point de transition antiferromagnétique. Entre 480° et 940° C, $1/\chi$ varie linéairement avec la température, avec une constante de CURIE moléculaire $C_M = 3{,}44$, en bon accord avec les valeurs habituelles relatives à l'ion ferreux, et un peu supé-

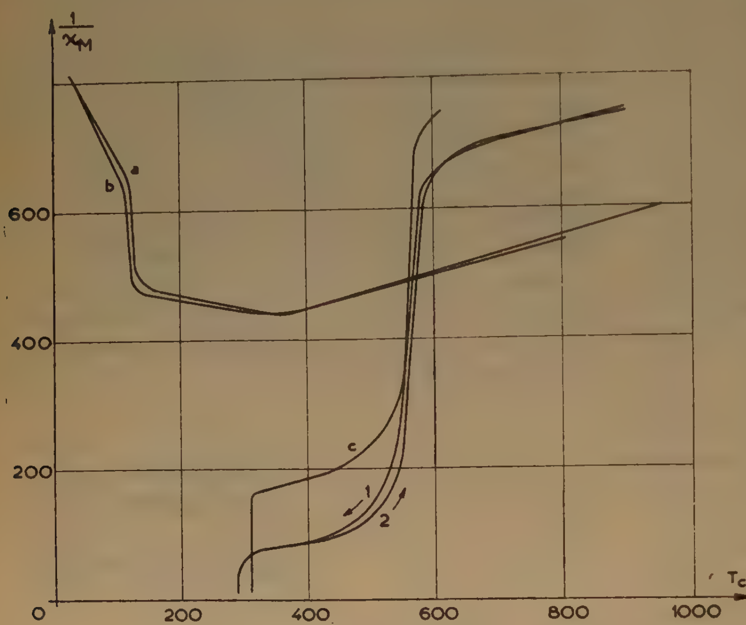


FIG. 2

rieures à la valeur à spin seulement $C_M = 3{,}0$. Le moment effectif correspondant à C_M est $\mu_{eff} = 5{,}25\ \mu_B$. Le point de CURIE paramagnétique θ_p situé à — 1130° C témoigne d'importantes interactions négatives. La trempe modifie peu les résultats (courbe *b*).

3. Etude de $FeS_{1,075}$.

Le phénomène d'apparition progressive du ferromagnétisme se traduit par un maximum de χ (pic *v*) de plus en plus aigu, c'est-à-dire par un minimum dans la courbe $(1/\chi, T)$, (fig. 3). Nous donnons plus loin un essai d'explication du mécanisme de cette apparition progressive. A haute température, nous retrouvons la constante de CURIE du fer ferreux : $C_M = 3{,}34$, ce qui donne un moment effectif de 5,18 μ_B, légèrement inférieur à celui obtenu pour FeS. Le point de CURIE paramagnétique est $\theta_p =$ — 1.390° C, du même ordre de grandeur que celui relatif à FeS, mais un peu plus bas. La discontinuité de χ n'est plus à 120° mais vers 0° C, ce qui montre que la surstructure FeS tend bien à disparaître quand la teneur en soufre croît.

4. Etude paramagnétique de $FeS_{1,150}$.

Ce composé appartient au domaine ferromagnétique. On trouve un point de CURIE θ_f à 292° C. Au-dessus de cette température, l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ présente d'abord jusqu'à 450° C l'allure hyperbolique caractéristique des ferrimagnétiques [NÉEL ([8]), ([22]), ([23])], mais de 550° à 580°, $1/\chi$ augmente brutalement (fig. 2). Les courbes 1 et 2 montrent cette discontinuité de χ, ainsi qu'une légère hystérèse thermique observée en faisant les mesures à température croissante (courbe 2) et décroissante (courbe 1). Nous avons également étudié un monocristal naturel de pyrrhotine de composition voisine. L'allure de $(1/\chi, T)$ est la même (courbe *c*), et la même discontinuité apparaît vers 560°. Des mesures ont été faites en orientant le monocristal, d'abord avec l'axe *c* dans la direction du champ magnétique de mesure, puis en le plaçant perpendiculairement à celui-ci. Les résultats sont extrêmement voisins, ce qui prouve que la très grande anisotropie ferromagnétique disparaît dans le domaine paramagnétique, au moins en première approximation.

5. Propriétés ferromagnétiques.

Les premières mesures effectuées dans le domaine ferromagnétique sur des pyrrhotines sont celles de WEISS ([24]) qui mit en évidence l'existence d'un plan magnétique contenant un axe de facile aimantation, et un axe de difficile aimantation. L'axe *c* constitue un axe de très difficile aimantation, et on peut considérer les moments mesurés suivant

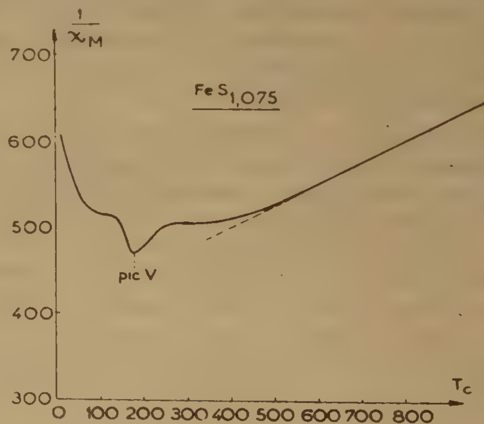


FIG. 3

cette direction comme presque nuls devant ceux obtenus dans le plan de base du prisme hexagonal. WEISS et FORRER [25] ont donné les aimantations à saturation de quelques pyrrhotines naturelles et montré l'existence d'un maximum des moments *m* (T) vers 160° K. CHEVENARD [26] a mis en évidence l'anomalie de dilatation correspondant au point de CURIE. MICHEL [6] a étudié en détail l'apparition du ferromagnétisme provoqué par de légers excès de Se, As, Te, Ti, W, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb.

En collaboration avec M. PAUTHENET, nous avons étudié les moments ferromagnétiques *m* (T,H) de différents sulfures de synthèse en poudre. La figure 4 donne la variation thermique de *m* pour un champ de 20.000 GAUSS. On remarquera qu'après avoir passé par le maximum de 160° K, *m* tend vers une limite non nulle vers le zéro absolu. Pour le composé $FeS_{1,075}$, la valeur de *m* est pratiquement nulle, même dans l'hydrogène liquide. Ce n'est donc pas par abaissement du point de CURIE que se fait la disparition du ferromagnétisme.

6. Influence de la concentration en soufre.

La figure 5 donne l'aimantation spécifique à saturation *m* (H = 20.000 GAUSS) en fonction de la concentration en soufre. Le composé le plus fortement magnétique se situe autour de $FeS_{1,13}$ en bon accord avec la formule proposée par NÉEL, soit Fe_7S_8. Il est probable que la phase FeS_2 diamagnétique apparaît au-dessus de cette concentration, bien que les autres auteurs situent la limite de la zone pyrrhotine vers $FeS_{1,16}$. Malheureusement, on ne saurait attacher une valeur absolue aux moments ainsi obtenus, car *m* dépend du traitement thermique, et nous avons obtenu pour des recuits plus ou moins prolongés, avec des températures de cuisson plus ou moins élevées des variations de *m* dépassant 10 %.

7. Essai d'évaluation de l'aimantation absolue.

Les problèmes se compliquent lorsqu'on désire obtenir l'extrapolation au zéro absolu et aux champs infinis des mesures effectuées sur des poudres synthétiques, et non pas sur un monocristal. La variation *m* (H) (fig. 6), ne prend pas l'allure hyperbolique à asymptote horizontale aux champs élevés, mais une allure rectiligne inclinée qui suggère l'interprétation suivante :

Une fois la saturation obtenue dans le plan magnétique, aux environs de 12.000 GAUSS, l'augmentation du moment représentée par AB correspond

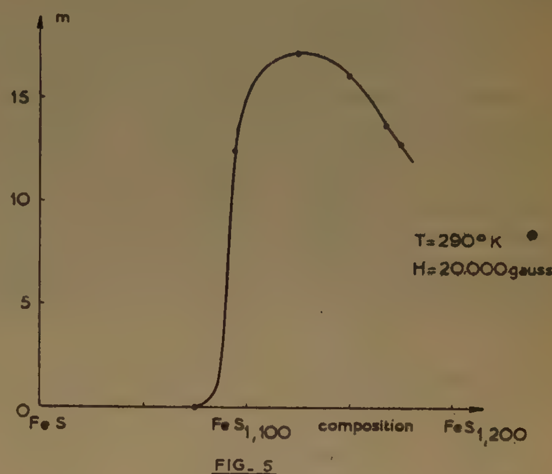


FIG. 5

à la rotation de l'aimantation spontanée, qui s'écarte du plan magnétique pour s'aligner dans la direction du champ appliqué : c'est un pseudo-paramagnétisme. Il faut en tenir compte pour calculer ce que serait l'aimantation spontanée *m* (∞, T) d'un monocristal et la susceptibilité χ suivant l'axe *c* :

$$m(\infty, T) = 3/2 . m(D)$$

L'utilisation du point D permet de corriger *m* du moment paramagnétique proportionnel au champ H. La multiplication par 3/2 tient compte de la répar-

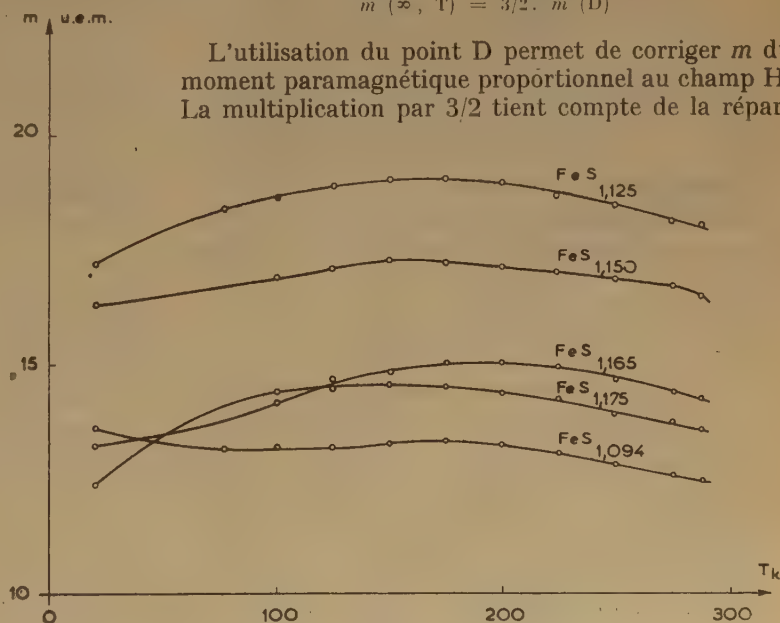


FIG. 4

tition statistique de l'orientation des grains supposés monocristallins, par rapport au champ.

De même :

$$\chi(c) = 3 . BE/DE.$$

Avec $FeS_{1,13}$, on obtient pour la température ordinaire :

$$m\ (\infty,\ 291^o) = 23,4 \text{ uem.}$$

$$\chi_c\ (291^o) = 2,35\ .\ 10^{-4} \text{ uem.}$$

Pour essayer de confirmer les résultats ainsi obtenus, nous avons fait une mesure de moment sur une poudre orientée sous champ dans un bain de paraffine. Le rapport des moments obtenus avant et après l'orientation a été 1,3, en bon accord avec ce qui précède : car le résultat théorique pour tous les grains orientés est 1,5. Le rapport obtenu est légèrement inférieur, et c'est normal, car certains grains peuvent très bien ne pas être monocristallins, et le contrôle est pratiquement impossible.

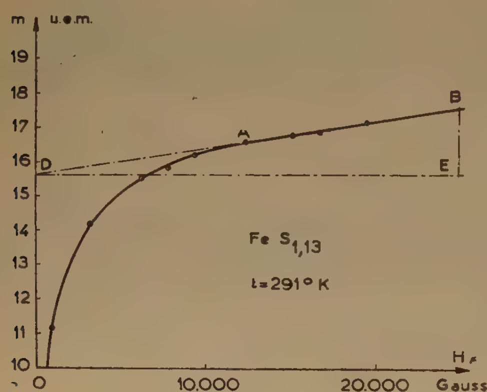


FIG. 6

A titre indicatif, les résultats de WEISS (24) et de WEISS et FORRER (25) obtenus sur des cristaux naturels sont les suivants :

$$\chi_c = 0,68.10^{-4}$$

$$m = 20$$

PAUTHENET (27) a obtenu pour m la valeur maximum :

$$m = 17,6.$$

L'extrapolation vers le zéro absolu se heurte à deux difficultés supplémentaires : comme l'a montré PAUTHENET (27), au paramagnétisme χ (c) vient se superposer, quand T décroît vers 0° K un ferromagnétisme croissant, avec un maximum vers 50° K. Il est possible que la direction de facile aimantation s'oriente progressivement du plan vers l'axe.

Comme il est actuellement impossible de tenir compte de l'ensemble de ces faits, nous garderons comme valeur approchée de l'aimantation à saturation, la valeur $m = 23,4$ relative à la température ordinaire, en remarquant que m varie peu avec la température.

8. Etude de la conductibilité.

Le curieux comportement de la pyrrhotine à basse température pose le problème suivant : les anomalies observées sont-elles d'origine purement magnétique, ou bien se produit-il quelque transformation du réseau cristallin et par là des autres propriétés physiques ?

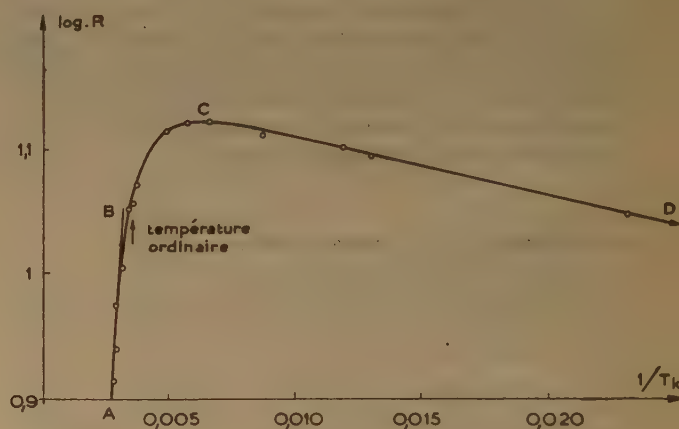


FIG. 7

Pour répondre à cette question, il était intéressant d'étudier la conductibilité électrique. Nous avons pu tracer la courbe de la figure 7 donnant comme d'habitude log R en fonction de 1/T, depuis la température de l'hydrogène liquide jusque vers 100° C.

Nous reconnaissons en AB la droite caractéristique des semi-conducteurs. Le maximum et la portion de courbe C ont une allure classique, et ne présentent pas de phénomène particulier autour de 50° K. Notons simplement que la température du maximum C est à peu près 160° K, c'est-à-dire qu'il coïncide avec le maximum des courbes m (H). Par conséquent, on peut penser que les anomalies observées sont exclusivement magnétocristallines.

Il est possible que la conductibilité de la pyrrhotine soit du type mixte : conduction par trous d'électrons, grâce aux atomes de fer trivalent ; par excès d'électrons, grâce aux atomes de soufre, qui en excès par rapport au fer, jouent ici le rôle d'impuretés.

9. Interprétation théorique de m (∞, T).

Néel [28] a posé les bases d'une interprétation théorique des sulfures de fer à partir d'une description ferrimagnétique de ces composés. Rejetant les modèles de Hirone et Tsuya [29], de Kei Yosida [30], de Inglis [31], il a proposé de recherche une dissymétrie des deux sous-réseaux habituels en ordonnant les lacunes de fer sur les plans de fer d'ordre pair, les plans impairs restant compacts. Les deux sous-réseaux sont donc constitués par les plans successifs de fer de spins antiparallèles. Si cette conception est exacte, le pouvoir diffusant des plans réticulaires contenant des lacunes devient différent de celui des plans compacts, et de nouvelles tâches de diffraction doivent apparaître aux rayons X.

Effectivement, Bertaut a montré par l'étude expérimentale [5] et par le calcul de l'énergie électrostatique des réseaux lacunaires [32] que les trous de fer s'ordonnent dans Fe_7S_8 suivant une surstructure (fig. 1). La destruction de celle-ci, remplacée par une distribution désordonnée, explique la discontinuité de ($1/\chi$, T) observée vers 580° C (fig. 2). De même, l'apparition partielle de cette surstructure, favorisée par l'affaiblissement des interactions magnétiques quand la température atteint 200° ou 300° C, explique le « pic v ». Nous avons effectué différents essais de trempe à 600°, 700° et 800° C. Ils se sont avérés infructueux, ce qui peut s'interpréter par la très facile diffusion des lacunes. Au dessous de 580° ($1/\chi$, T) présente l'allure hyperbolique des ferrimagnétiques. Au-dessus, puisque le désordre rend les deux sous-réseaux équivalents, on doit retrouver une allure de courbe rappelant celle de FeS, ce qui est vérifié par la figure 2. La constante de Curie a augmenté, à cause de la présence d'ions Fe^{+++}, et passe de 3,44 pour FeS à 4,12 pour $FeS_{1,15}$.

Il nous reste à dire quelques mots du moment de la « molécule » Fe_7S_8. L'équilibre électrostatique du réseau impose l'existence de deux ions ferriques pour cinq ions ferreux. La pyrrhotine peut donc être décrite par la formule ionique suivante :



$$Fe_7S_8 = L \;.\; Fe_5^{++} \;.\; Fe_2^{+++} \;.\; S_8^{--}$$

L désigne cet élément chimique assez particulier mais fort important qu'est une lacune. Malheureusement, comme l'a indiqué Bertaut, il n'est pas possible actuellement d'assigner une place connue aux ions ferriques. Dans ces conditions, en considérant huit sites cristallographiques par plan de fer, nous pouvons poser qu'un plan « plein » contient :



$$x\ Fe^{+++} \text{ donc } (8\text{-}x)\ Fe^{+}\ .$$

Un plan « lacunaire » contiendra :



$$(4\text{-}x)\ Fe^{+++} \text{ et } (2 + x)\ Fe^{++}$$

Nous considérons ici deux « molécules » Fe_7S_8. En attribuant 4 μ_B à Fe^{++} et 5 μ_B à Fe^{+++}, le moment de ces deux molécules sera :

$$M = [5\,x + 4\,(8 - x)] - [5\,(4\text{-}x) + 4\,(2 + x)]$$

soit :

$$M = (4 + 2x).\ \mu_B$$

La théorie nous donne donc ce résultat important :

L'aimantation à saturation de 2 Fe_7S_8 doit être comprise entre $4\mu_B$ et $12\mu_B$. Le résultat expérimental approximatif donné m = 23,4 uem. conduit à M = $5{,}5\mu_B$ pour 2 Fe_7S_8. M est donc bien compris dans les limites ci-dessus et semble plutôt indiquer une tendance à l'ordre des ions Fe^{+++}. En effet, si tous les ions ferriques se placent sur les plans lacunaires, ($x = 0$) alors, M = 4. Si leur place est distribuée au hasard, entre les deux plans successifs de fer, alors : $x = 2$ et M = 8. Il semble très improbable que les ions ferriques se placent en majorité sur les plans pleins, le moment M ne dépassant certainement pas 8 μ_B.

Nous ne pouvons pas terminer ce paragraphe sans signaler une importante difficulté qui impose des réserves sur la validité des explications proposées ci-dessus : il s'agit du facteur de Landé, mesuré par Cœterier [33] et auquel celui-ci attribue la valeur insolite g = 0,63. Certains auteurs ont proposé des théories justifiant cette valeur [31] [34], Nous pensons qu'il serait utile que ce résultat soit confirmé, par exemple au moyen de la résonance ferromagnétique.

10. Essai d'interprétation du « Pic v ».

Nous pouvons essayer de comprendre comment se produit l'apparition d'un ferrimagnétisme partiel, lorsque la température augmente, en tenant compte des données qualitatives suivantes :

— Une surstructure tend à se détruire sous l'action de l'agitation thermique, lorsque T augmente et atteint une « température critique » T_c.

— L'état antiferromagnétique est magnétiquement plus stable que l'état ferrimagnétique. Il faut fournir de l'énergie au premier, par l'intermédiaire de la mise en ordre des lacunes, pour obtenir le second.

— Les composés non stoéchiometriques présentent en général une énergie ordre-désordre très inférieure à celle des composés bien définis.

Considérons maintenant le diagramme (a) (fig. 8), relatif au composé défini Fe_7S_8. Il représente le potentiel thermodynamique Φ en fonction de la température T. AB représente arbitrairement le potentiel de la phase antiferromagnétique, les autres courbes

étant relatives à AB. La contribution due au ferrimagnétisme (1) est décroissante, et s'annule au point de CURIE C. Le potentiel thermodynamique (2) dû à l'ordre des lacunes est de signe contraire et décroît également en valeur absolue jusqu'à zéro (point de transition T_c, correspondant à la disparition de la surstructure (fig. 2).

L'énergie d'ordre étant constamment supérieure à l'énergie ferrimagnétique, le potentiel résultant (3) est constamment inférieur à celui de la phase antiferromagnétique AB. Par conséquent, l'état le plus stable est donné par (3) ; grâce à l'importance relative de l'énergie d'ordre des lacunes, le corps est donc ferrimagnétique.

Considérons maintenant le composé non stoéchiométrique $FeS_{1,08}$ (diagramme *b*). L'énergie d'établissement d'ordre est beaucoup plus faible, et devient inférieure aux basses températures à l'énergie nécessaire à l'établissement du ferrimagnétisme. La courbe résultante (3) du potentiel thermodynamique coupe maintenant l'axe AB et dans la portion DA', c'est l'état antiferromagnétique qui devient le plus stable (segment AA'). La courbe Φ (T) de l'état réel sera donc :

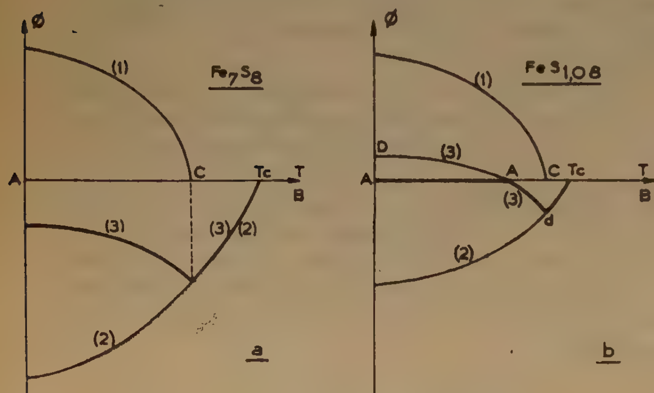


Fig. 8.

$$A — A' — d — T_c$$

et on peut la décomposer ainsi :

— AA' : le corps est antiferromagnétique, comme FeS.

— A'*d* : le ferrimagnétisme apparaît en A', et disparaît au point de CURIE C. Le « pic *v* » est donc dans cette région.

— dT_c : Nous sommes dans la régions paramagnétique. La surstructure disparaît, c'est-à-dire que les lacunes se mettent en désordre. T_c et C peuvent être très voisins.

Notons que tous ces processus sont réversibles, pourvu que les changements de température ne soient pas trop rapides.

11. Conclusion.

Les sulfures de fer, à travers la complexité de leurs propriétés physiques, et malgré bien des points difficiles à élucider, nous donnent une belle et originale confirmation de la théorie du ferrimagnétisme de NÉEL. Cette base permet de grouper en une synthèse cohérente les lignes maîtresses de leur comportement :

FeS est un antiferromagnétique de structure hexagonale (type B 8). Les deux sous-réseaux sont les plans successifs de fer à spins antiparallèles. Les écarts apportés à la stoéchiométrie créent des trous dans le réseau. La mise en ordre de ces lacunes peut déséquilibrer les plans à spins antiparallèles, et créer le ferrimagnétisme. L'ordre complet se fait pour Fe_7S_8 que nous pouvons désormais considérer comme un composé nouveau de structure bien définie. La disparition de l'ordre dans les lacunes sous l'action de l'agitation thermique s'effectue assez brutalement à haute température, et l'hyperbole (1/χ, T) caractéristique des ferrimagnétiques cède la place à la droite des antiferromagnétiques.

Le calcul attribue à 2 Fe_7S_8 une aimantation à saturation comprise entre 4 et 12 magnétrons de BOHR, selon la place des ions ferriques, place qu'il est impossible actuellement de déterminer expérimentalement.

Il resterait bien des détails encore obscurs à élucider, en particulier la structure exacte de FeS stoéchiométrique — M. BERTAUT a commencé cette étude — le mécanisme des variations *m* (T) des moments ferrimagnétiques à basse température, le facteur gyromagnétique, un procédé rigoureux permettant d'obtenir les moments à saturation avec la précision habituelle, etc...

Mais ces problèmes nécessitent avant tout la résolution du difficile problème de la fabrication de gros monocristaux de composition très bien définie. Ce problème reste pour l'instant sans solution.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS PARAMAGNÉTIQUES DES MONOSULFURES ET DES BISULFURES

Crs, MnS, FeS, CoS sont des antiferromagnétiques. Le tableau suivant résume leurs principales caractéristiques :

	CrS	MnS(a)	MnS(b)	FeS	CoS	NiS
C_M	2,21	4,48	4,48	3,44	0,357	0
μ_{eff}	4,22	6,0	6,0	5,55	1,70	0
θ_p	— 695	— 910	— 500	— 1130	— 632	—

Les résultats relatifs à $MnS_{(a)}$ — structure ZnO — et à $MnS_{(b)}$ — structure NaCl — sont extraits de l'étude de BHATNAGAR, BRAHM, et JARNAIL ([35]).

Tous ces corps donnent des droites de CURIE-WEISS dans un domaine de température très étendu, sauf CoS qui présente une courbe ($1/\chi$, T) très particulière (fig. 9).

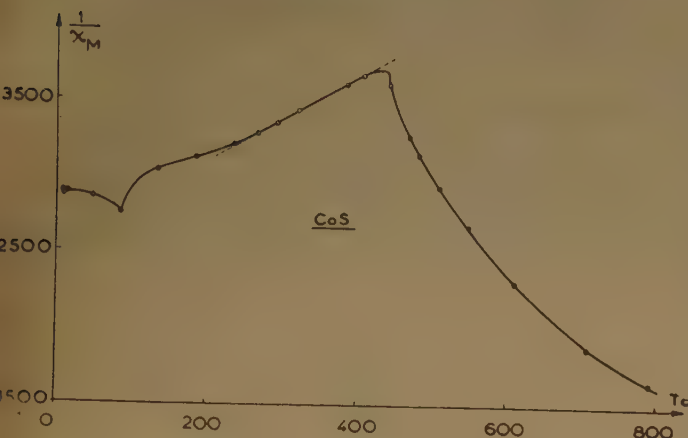


FIG. 9

1. Etude de CoS.

Après un point de NÉEL peu marqué à 85° C, et une région incurvée vers l'axe $1/\chi$ sans doute par les fluctuations du champ moléculaire, la courbe se rectifie entre 250° et 400° environ. Vers 430° un coude apparaît et $1/\chi$ se met à décroître rapidement jusque vers 800° C. Il est délicat de pousser les mesures à plus haute température, à cause des risques d'explosion de l'ampoule scellée.

Peut-être se produit-il un changement de la structure cristalline autour de 430°. Quoiqu'il en soit, on peut penser que cette augmentation progressive et rapide du moment moléculaire est due à une diminution de la valence des atomes Co et S. L'agitation thermique peut rompre un nombre croissant de liaisons Co-S, et les électrons du cobalt, ainsi rendus célibataires, contribuent à l'augmentation du moment. Nous montrerons ailleurs que la théorie de PAULING permet de supposer que les atomes de cobalt ont la valence 4. Par analogie avec le cas de CoSi (*v.* ch. III), nous pouvons supposer que les atomes de soufre tendent à passer de la valence 4 à la valence 2, les liaisons devenant beaucoup plus ioniques, et le moment de Co passant de $1\mu_B$ à $3\mu_B$. Ce changement de valence, dû à l'excitation des niveaux électroniques supérieurs sous l'action de l'agitation thermique se traduit par une perturbation dans la courbe des susceptibilités, mais doit aussi se répercuter par une importante augmentation de la maille cristalline, et une diminution de la conductibilité.

2. NiS.

Il présente un paramagnétisme faible, avec $\chi_M = 96.10^{-6}$ à la température ordinaire. Par conséquent, $\mu = 0$.

3. Les bisulfures : Etude paramagnétique.

Nous ne nous intéressons dans ce chapitre qu'aux bisulfures appartenant au système cubique du type C_2 d'EWALD. Il existe aussi les bisulfures de structure MoS_2, (WS_2), Cd $(OH)_2$, (PtS_2) ; CaC_2, (SiS_2) dont nous ne nous occuperons pas.

Les échantillons étudiés ont été préparés par synthèse directe à l'exception de MnS_2 pour lequel, pour une raison de pureté, nous avons jugé préférable d'utiliser un très beau monocristal naturel d'hauérite qui nous a été obligeamment prêté par M. le Professeur WYART.

Les courbes de susceptibilité montrent un début de dissociation réversible pour CoS_2 et NiS_2 autour de 700° C. Nous n'avons donc pas poussé les mesures plus haut, les résultats obtenus étant largement suffisants pour l'obtention des constantes de CURIE. MnS_2 a provoqué une explosion vers 580° C, ce qui donne avec une assez bonne précision la température de dissociation, ce qui prouve aussi le caractère plus brutal de celle-ci. L'hauérite est donc beaucoup moins stable que les trois autres bisulfures, et cette simple considération chimique nous fait pressentir une importante différence dans les liaisons de valence. Nous voyons apparaître sur la figure 10 entre 600° et 700° une hystérèse thermique qui traduit une légère irréversibilité de la réaction de dissociation :



$$CoS_2 \rightleftharpoons CoS + S$$

FeS_2 possède une très faible susceptibilité positive, et doit pratiquement être considéré comme diamagnétique. Il nous paraît inutile de donner une valeur numérique, celle-ci variant lorsqu'on passe de FeS_2 synthétique à la pyrite, et de celle-ci à la marcassite [v. Mlle SERRES ([36])].

NiS_2 et MnS_2 suivent une loi de CURIE-WEISS, avec un point de CURIE négatif très éloigné pour le premier (— 1.500° K) et normal pour le second (— 479° K) si on le compare à celui relatif à MnS (fig. 11). La courbure de ($1/\chi$, T) pour MnS_2 donne à penser qu'il s'agit d'un antiferromagnétique, ce qui le

rapproche encore de MnS étudié par BIZETTE ([13]). Les constantes de CURIE moléculaires C_M, les moments effectifs μ_{eff} en magnétons de BOHR, et les points de CURIE paramagnétiques θ sont rassemblés dans le tableau suivant :

	MnS_2	FeS_2	CoS_2	NiS_2
C_M	4,53	—	0,42	1,27
μ_{eff}	5,90	0	1,85	3,19
θ	— 479	—	+ 161	— 1500
n_c	4	0	1	2
$a/\sqrt{2}$	4,31	3,82	3,91	4,02

CoS_2 suit également une loi de CURIE-WEISS, avec un point de CURIE positif, sauf aux hautes températures comme nous l'avons déjà indiqué, et aux basses températures où jouent de toute évidence les fluctuations du champ moléculaire [NÉEL (7)].

4. Etude ferromagnétique.

HARALDSEN ([37]) a étudié, mais incomplètement les bisulfures. Il a signalé en particulier le caractère ferromagnétique de CoS_2 aux basses températures. Nous avons effectué les mesures de moments avec le concours de M. PAUTHENET.

La saturation est pratiquement complète dans un champ de 7.000 GAUSS (fig. 12). La courbe des aimantations spontanées est donnée en même temps que celle des susceptibilités par la figure 10. Le point de CURIE ferromagnétique est à 110° K, et correspont à une chute brutale des moments. L'extrapolation au zéro absolu fournit un moment moléculaire de 0,84 μ_B. En première approximation tout se passe comme si ce moment était de 1 μ_B, c'est-à-dire correspondait exactement à 1 spin.

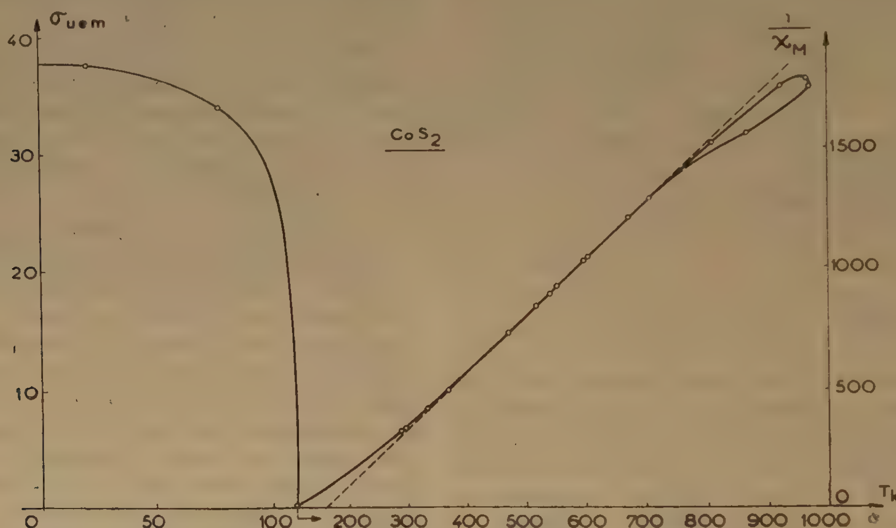


FIG. 10

Remarquons que la plus courte distance entre deux atomes de cobalt est égale à $a/\sqrt{2}$, soit 3,91 Å, valeur anormalement grande pour une distance ferromagnétique [FORRER ([38]).]

5. Interprétation théorique [Néel et Benoît, ([39]).]

L'interprétation théorique de l'ensemble de ces propriétés est délicate. En particulier, il importe d'associer les propriétés magnétiques avec les caractères cristallographiques. Le tableau précédent donne les distances M-M, soit $a/\sqrt{2}$, et montre que MnS_2 n'est pas à sa place, la distance Mn — Mn étant anormalement grande. Ce fait suggère une structure électronique très différente de celle des trois autres composés. De plus les atomes de soufre sont associés deux à deux dans le réseau, ce qui implique des liaisons S-S.

Nous verrons comment une étude des liaisons S-S et M-S par la théorie de PAULING permet d'interpréter quantitativement les distances atomiques. Nous nous contenterons ici de raisonner à partir des donnés magnétiques.

La méthode des orbitales moléculaires montre que, parmi les huit électrons 3 p de la molécule de

soufre, S_2, six électrons appartiennent aux trois fonctions d'onde symétriques, et constituent les électrons de liaison, avec un spin résultant nul. Les deux autres appartiennent aux fonctions d'onde antisymétriques, et sont susceptibles de former des liaisons covalentes, comme celà se produit pour S_8.

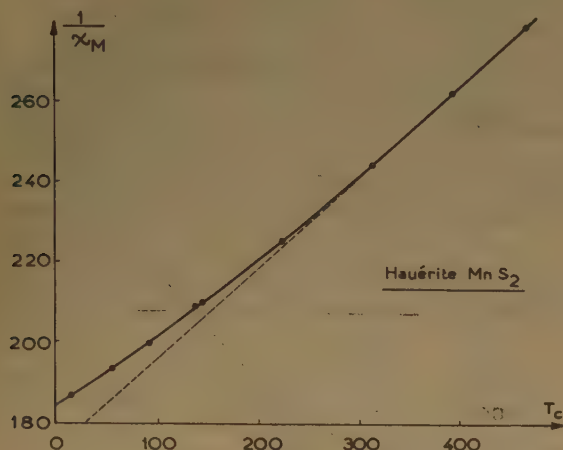


FIG. 11

Dans S_2, ces deux électrons ont des spins parallèles ; les résultats spectroscopiques indiquent en effet un état fondamental $^3\Sigma$, avec un moment effectif de 2,84 magnétons de BOHR.

Ainsi, dans une molécule MS_2, les électrons extérieurs (3*d* et 4*s* de M ; 3*p* de S) se partagent en trois groupes : les électrons 3*d* de M ; les électrons de liaison de S_2 ; et enfin les électrons « communs ». Si nous supposons que la couche 3*d* de M se complète à 10 comme celà semble se produire quand on dissout Ni, Co, ou Fe dans un métal contenant de nombreux électrons de valence [NÉEL ([40])] il reste alors pour NiS_2, CoS_2, et FeS_2 respectivement 2, 1, et 0 électrons « communs ». On obtient ainsi un moment effectif de 2,84 pour le premier (comme pour S_2), de 1,73 pour le second, et de 0 pour le dernier, conformément aux résultats expérimentaux. Le très grand champ moléculaire de NiS_2 pourrait se rapprocher du fait que deux molécules S_2 paramagnétiques tendent à former une molécule S_4 diamagnétique.

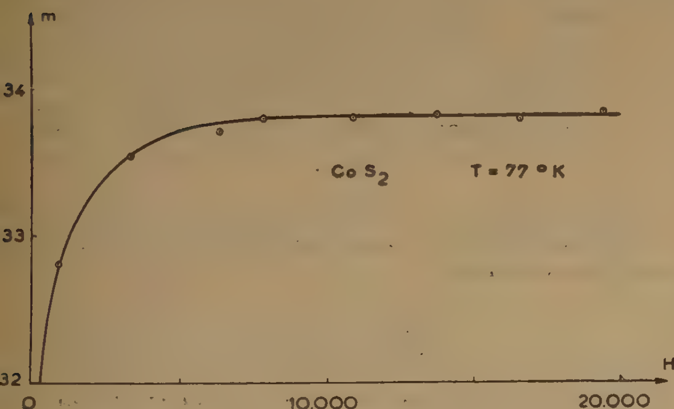


FIG. 12

Dans MnS_2 au contraire, la couche 3*d* déjà incomplète n'a pas tendance à se remplir, mais plutôt à perdre des électrons pour former la configuration très stable $3d^5$ de l'ion Mn^{++}. Les deux électrons 4*s* iraient ainsi se placer parmi les électrons « communs » et former des liaisons avec les deux électrons de valence de S_2. Il y aurait ainsi 4 électrons communs pour MnS_2, et le moment effectif serait de 5,92 μ_B, en accord avec l'expérience. L'hauérite aurait alors un caractère beaucoup plus ionique que les autres bisulfures.

Les dimensions de la maille cristalline dépendent principalement du nombre des électrons communs. En effet, comme le montre la figure 13, le paramètre *a* varié d'une manière très régulière avec le nombre n_c donné par le tableau, des électrons communs. Il n'en aurait pas été de même si nous avions porté *a* en fonction du numéro atomique de M. Cette courbe monotone vient donc à l'appui des hypothèses proposées.

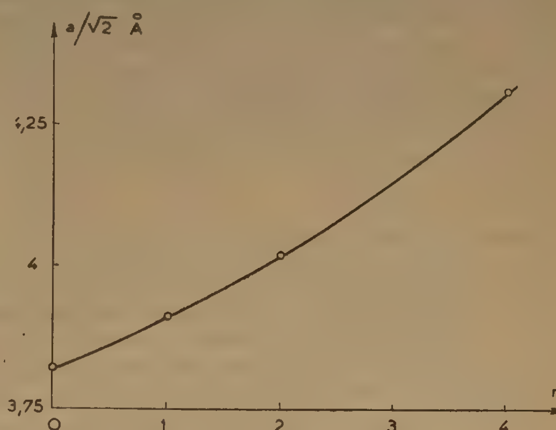


FIG. 13

CHAPITRE III

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE DES MONOSILICIURES

Les alliages du silicium ont été étudiés dans le domaine ferromagnétique, en particulier par

FALLOT [41]. Mais les composés définis sont très mal connus. Dans le domaine paramagnétique, FOEX [42] [43], a étudié quelques siliciures de formule MSi, M_2Si, et MSi_2. Parmi les études cristallographiques récentes, signalons celle de PAULING et SOLDATE [44] sur les monosiliciures et celle de BERTAUT et BLUM [45] sur Co_2Si. Il semble que Fe_2Si et Mn_2Si n'existent pas. Par contre, on connaît Fe_3Si, Mn_3Si, Fe_5Si_3 et Mn_5Si_3 [BLUM [46]]. Les siliciures ont montré des comportements paramagnétiques extrêmement complexes, et nous n'avons effectué qu'une partie de l'étude qui s'imposerait pour éclaircir les problèmes dans leurs détails.

1. Etude de CrSi.

Les mesures de susceptibilités effectuées sur CrSi nous ont montré que c'est un paramagnétique présentant des interactions importantes et négatives (θp = — 1.990° K) et une constante de CURIE bien définie : C = 1,13, d'où un moment effectif : $\mu = 3{,}01\mu_B$. Il est très vraisemblable que ce moment correspond à deux électrons célibataires sur l'atome métallique. Cr possède donc quatre électrons de valence, ce qui cadre très bien avec la valence habituelle de Si. La simplicité de ces données permet une discussion précise des distances interatomiques, comme nous le verrons plus loin.

FOEX a trouvé pour MnSi un moment $\mu = 2{,}36\mu_B$. Il est possible qu'il corresponde à 1 spin non compensé. La courbure de $(1/\chi, T)$ vers OT peut s'interpréter comme dans le cas de CoSi par une augmentation du moment due à une exictation progressive des niveaux $3d$. Nous verrons plus loin comment peut se préciser ce phénomène à la lumière des idées de PAULING.

2. Etude de FeSi.

Les expérimentateurs se sont heurtés à la difficulté suivante [FOEX [42]] : la susceptibilité paramagnétique croît avec la température dès la température ordinaire, et les mesures sont assez peu reproductibles. Nous avons pu tourner cette difficulté en effectuant des mesures jusqu'à des températures assez élevées pour que la zone des phénomènes transitoires responsables des anomalies soit largement dépassée. Nous avons ainsi pu avoir une excellente droite de CURIE-WEISS au-dessus de 500° C. Il est exact que les mesures ne sont pas réversibles entre 0° et 500°. La figure 14, montre qu'il s'agit là d'une hystérèse thermique, sans doute due à des modifications structurales, et non à des causes purement magnétiques. Cette hystérèse disparaît parfaitement dans la région linéaire de la courbe.

Le minimum situé vers 170° C'est sans doute un point de NÉEL antiferromagnétique. Les mesures à basse température montrent l'existence d'un maximum de $1/\chi$, qui traduit peut-être un changement de la direction d'antiferromagnétisme.

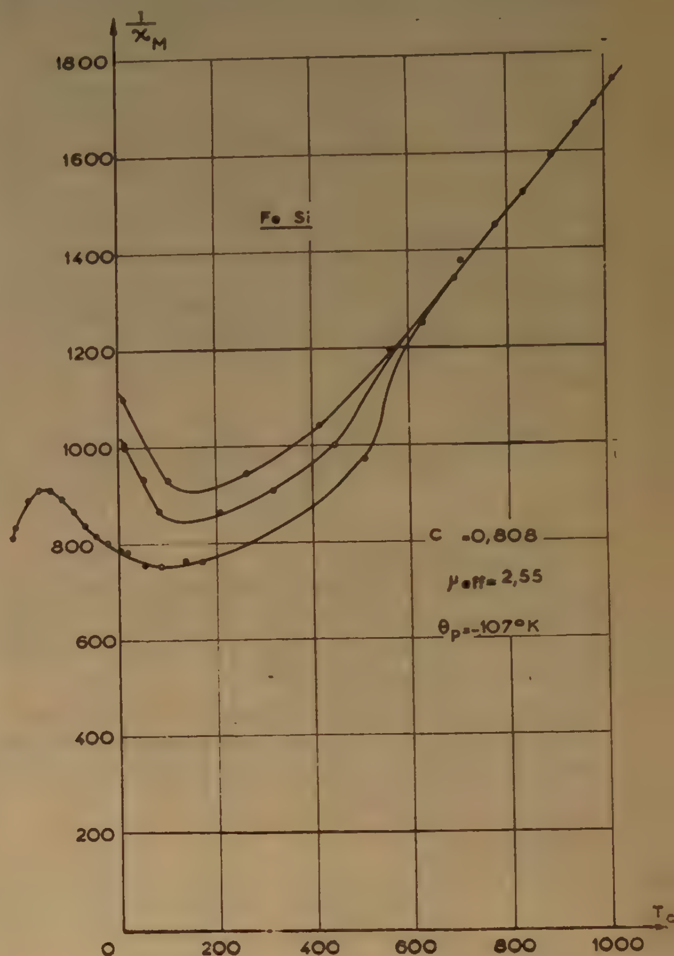


FIG. 14

Les données numériques fournies par la droite sont les suivantes :

C_M = 0,808
μ_{eff} = 2,55
θ_p = — 107° K

Le moment paramagnétique est probablement dû à 1 électron $3d$ du fer. Cette valeur, très supérieure à la valeur à spin seulement (1,73), est assez difficile à interpréter rigoureusement à cause de la rareté des résultats expérimentaux relatifs aux constantes de CURIE des solides métalliques. Peut-être faut-il rapprocher cette différence du cas des métaux purs, qui présentent un moment paramagnétique assez différent de celui que l'on s'attendrait à trouver à

partir des données ferromagnétiques. La valeur minimum de μ_{eff} dans le cas de deux électrons magnétiques étant 2,83, il paraît très improbable d'attribuer cette valeur élevée de μ_{eff} à 2 électrons, la droite de CURIE-WEISS étant très bien définie. La précision sur C_M est d'environ 0,5 %.

3. Etude de CoSi.

Après la fabrication de CoSi par synthèse directe et fusion, suivie d'un refroidissement à l'air, nous avons obtenu la courbe *a* (fig. 15). Un recuit prolongé suivi d'un refroidissement lent a donné la courbe *b* bien stabilisée, sauf dans la région des hautes températures où se manifeste une hystérèse thermique marquée par des flèches.

Les mesures à basses températures conduites jusqu'à l'hydrogène liquide ont confirmé l'existence

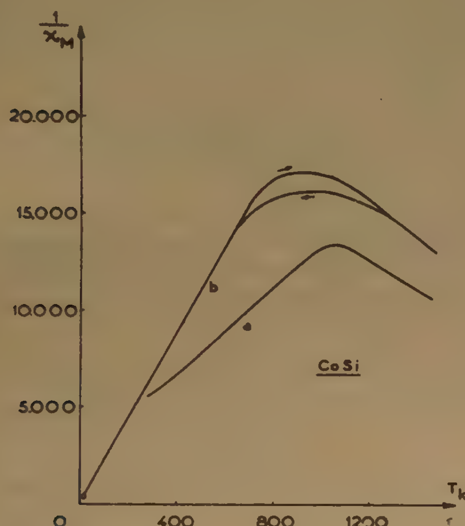


FIG. 15

d'une bonne droite de CURIE passant par le zéro absolu à quelques degrés près. Il lui correspond un moment effectif $\mu = 0{,}19\mu_B$, avec $C_M = 0{,}045$ (droite *b*). A la droite *a* correspond un moment de $0{,}27\mu_B$, avec $C_M = 0{,}09$, et $\theta_p = -180°$ K. Vers 750° C, $1/\chi$ passe par un maximum et décroît ensuite rapidement.

Le très faible moment est sans doute dû au mécanisme suivant : le composé parfait CoSi a un moment nul. Les défauts de stoéchiométrie et les défauts de réseau provoquent l'apparition d'atomes de cobalt qui, au lieu d'avoir la valence 5 comme les autres (nous verrons plus loin la justification de $v = 5$) ont une valence inférieure, 4 probablement. Ils sont donc magnétogènes, et leur dilution rend compte de l'absence d'interactions, que l'on reconnaît au fait que la loi de CURIE est suivie à très peu près.

La courbe *b* correspond à une mise en ordre des défauts du réseau (impuretés, atomes en excès, sites anormaux, etc...). Cette mise en ordre rend minimum le nombre d'atomes de cobalt anormaux, c'est-à-dire magnétogènes. La courbe *a* correspond à un état trempé : un nombre environ deux fois plus important d'atomes de cobalt n'occupent pas une position normale, c'est-à-dire ont un voisinage différent du voisinage normal. On peut étayer cette explication par une considération cristallographique :

Les sites Si sont exactement les mêmes que les sites Co, les voisinages sont tout à fait symétriques, et l'agitation thermique peut sans doute créer assez facilement des échanges de positions entre Co et Si. Il est normal que l'état trempé, moins ordonné que l'état recuit, présente un plus grand nombre d'atomes de cobalt perturbés.

Le maximum de la courbe peut s'interpréter soit par une augmentation du nombre de ces atomes mal placés — la température de 750° C correspondrait alors à l'énergie ordre-désordre du système CoSi — soit plutôt par un changement dans la valence du cobalt, qui, rompant progressivement les liaisons avec ses quatrièmes voisins Co, tendrait à devenir quadrivalent.

De toute façon, ces modifications sont étroitement liées à la structure cristalline, et celle-ci se manifeste par une action mal réversible, d'où l'hystérèse thermique dans les régions perturbées.

4. NiSi.

Il semble que ce composé n'existe pas dans la structure FeSi [BLUM (46)].

CHAPITRE IV

LES HEXABORURES DE TERRES RARES

Les hexaborures de terres rares sont des composés binaires particulièrement intéressants à cause de leur structure très simple et très belle, et à cause des importants travaux qu'ils ont déjà suscités. KLEMM, SCHÜTH et STACKELBERG (47) ont étudié les susceptibilités de quelques hexaborures, entre 0° et 400° C. En collaboration avec M. BLUM, nous avons prolongé et précisé cette étude sur les compo-

sés remarquablement cristallisés que M. le Professeur ANDRIEUX a bien voulu nous confier, et qu'il a préparés par électrolyse ignée [48].

1. Étude paramagnétique.

Notre travail [49] a porté sur quelques hexaborures de terres rares, les seuls susceptibles d'être paramagnétiques. Nous avons étudié CeB_6, NdB_6, GdB_6, YbB_6, YB_6 et LaB_6. Les deux derniers ont des moments nuls, ce qui était prévisible, et ce qui confirme la valeur 3 pour la valence de Y et La. Pour les quatre autres borures, on obtient entre 350° et 760° C une droite de CURIE-WEISS (fig. 16) correspondant aux moments effectifs suivants :

	μ exp.	μ théor.	θ_p (°K)
CeB_6	2,91	2,56	— 344
NdB_6	3,82	3,68	— 455
GdB_6	7,63	7,94	— 49
YbB_6	4,58	4,40	— 2

Ce tableau montre que les μ correspondent à des atomes trivalents.

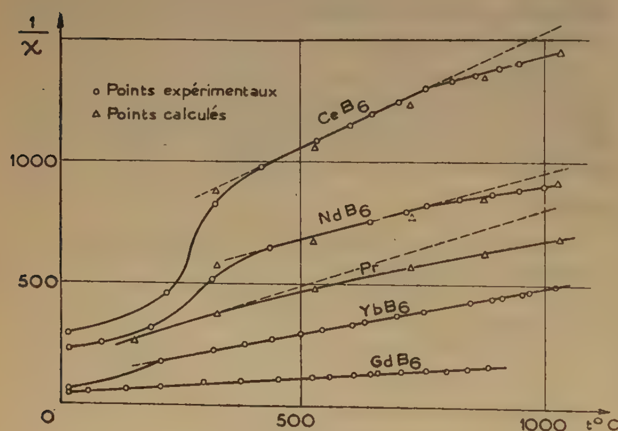


FIG. 16

Entre 0° et 350° C, les courbes s'écartent de la droite par suite de la présence d'inclusions ferromagnétiques, probablement des quantités très faibles de borures de fer. Les points de CURIE de CeB_6 et NdB_6 sont très éloignés du zéro absolu et indiquent des intéractions négatives très importantes.

A partir de 760° C, les courbes $(1/\chi, T)$ relatives à Nd et Ce descendent au-dessous de la droite de CURIE-WEISS. Il en est de même pour le praséodyme métallique, selon une étude de Mlle LA BLANCHETAIS [50].

5. Interprétation théorique.

Cette courbure à haute température peut s'interpréter en faisant intervenir, comme VAN VLECK l'a fait [51] dans les cas célèbres de l'europium et du samarium, l'occupation progressive des niveaux supérieurs du multiplet. La difficulté provient de l'existence d'un champ moléculaire inhabituel avec les terres rares. Nous avons procédé de la façon suivante :

La théorie de VAN VLECK, nous donne l'expression très générale de χ (T, J), pour un champ moléculaire nul. Tirons tout d'abord un développement limité de cette expression, en ne tenant compte que du niveau fondamental et du niveau immédiatement supérieur,

$$\chi = \frac{A_1 \exp(-u_1) + A_2 \exp(-u_2)}{B_1 \exp(-u_1) + B_2 \exp(-u_2)} + N\alpha,$$

avec :

$$A_1 = \frac{N g_1^2 \beta^2 J_1 J_2 (2 J_1 + 1)}{3 k T} \qquad A_2 = \frac{N g_2^2 \beta^2 J_2 J_2 (2 J + 1)}{3 k T}$$

$$B_1 = 2 J_1 + 1 \qquad B_2 = 2 J_2 + 1$$

$$u_1 = W_{j1}/k T \qquad u_2 = W_{j2}/k T$$

d'où :

$$\chi = \frac{C}{T} + \frac{D}{T} \exp\left(\frac{-W_{j+1} + W_j}{k T}\right) + N\alpha \qquad (1)$$

$N\alpha$ est un terme indépendant de la température, du même ordre de grandeur que le premier terme correctif. Il provient des termes non diagonaux de la matrice du moment.

Il nous reste à modifier la susceptibilité par le champ moléculaire. Si χ et χ' sont les susceptibilités sans et avec le champ moléculaire, $M = \chi(H + n M)$ peut aussi s'écrire $M = \chi' H$ d'où :

$$\chi' = \frac{\chi}{1 - n\chi} \qquad (2)$$

Avec $\chi = C/T$, on obtient la formule de CURIE-WEISS. Ici, en tenant compte de (1), et en faisant l'approximation du premier ordre, χ' devient :

$$\chi' = \frac{C}{T - \theta}\left[1 + \frac{nD \exp\left(\frac{W_j - W_{j+1}}{kT}\right) + nN\alpha T}{T - \theta}\right] + \frac{D}{T - \theta} \exp\left(\frac{W_j - W_{j+1}}{kT}\right) + \frac{1}{T - \theta} N\alpha \cdot T \qquad (3)$$

θ et C résultent des courbes expérimentales extrapolées dans la région rectiligne. Les intervalles $(W_J - W_{J+1})$ nous sont inconnus. Nous les avons déterminés, ne prenant pour χ' la valeur qui, à 1.300° K est donnée par la courbe expérimentale. Ce procédé, quoiqu'empirique n'est pas arbitraire ; en effet, les valeurs $(W_J - W_{J+1})$ ainsi calculées nous permettent de remonter aux constantes d'écran σ par la relation approchée [HEISEMBERG et JORDAN ([52])] qui attribue aux électrons une action d'écran voisine de celle de l'atome d'hydrogène.

Nous avons ainsi obtenu :

Ce : $\sigma = 31$; Pr : $\sigma = 33{,}5$; Nd : $\sigma = 31$.

Ces valeurs de σ sont très voisines de la valeur $\sigma = 33$ qui, d'après VAN VLECK semble le mieux convenir pour représenter les propriétés magnétiques de Sm et Eu. Ce bon accord légitime l'interprétation proposée. L'utilisation de la formule de SLATER pour le calcul de σ donne des résultats inutilisables.

Cette théorie prévoit pour le premier sous-groupe $(J = L - S)$ une concavité dirigée vers OT ; les courbes expérimentales (fig. 16) passent très près des points calculés, en particulier dans le cas du praséodyme métallique. Peut-être les fortes interactions négatives dans les hexaborures produisent-elles un effet coopératif responsable de l'allure en « droite coudée » prise par les courbes de CeB_6 et NdB_6.

Gd étant dans l'état ${}^8S_{7/2}$ doit donner une droite, ce qui est confirmé. Pour le deuxième sous-groupe $(J = L + S)$, la courbe doit présenter en principe une très légère concavité vers OT, mais W_J est alors assez grand, à cause de la structure inversée des multiplets pour que Nα, et a *fortiori* :

$$\frac{D}{T - \theta} \exp\left(\frac{-W_{j+1} + W_j}{kT}\right)$$

soient négligeables. En effet, YbB_6 n'a donné aucune déviation appréciable à 1.300° K.

CONCLUSION

La célébrité du samarium et de l'europium a fait oublier que les intervalles de multiplets, s'ils sont grands par raporpt à kT à la température ordinaire, finissent par être du même ordre de grandeur à haute température. Pratiquement, seul le deuxième niveau intervient autour de 1.000° C pour incurver la droite $(1/\chi, T)$ due au premier niveau. Si le praséodyme métallique suit bien la loi de VAN VLECK, les hexaborures présentent une légère déviation qui demeure inexpliquée. Il en est de même des interactions, inhabituelles dans les métaux des terres rares.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HARALDSEN. — *Z. Anorg. All. Ch.* (1941), **246**, p. 169.
(2) SIDHER et HICKS. — *Phys. Rev.* (1938), **53**, p. 207.
(3) BUERGER. — *Amer. Miner.* (1947), **32**, p. 411. *Géol. Amer. Bull.* (1954), p. 1150.
(4) BYSTRÖM. — *Arkiv for K., Miner. O. Géol.* (1944), **19** B, n° 8.
(5) BERTAUT. — *C. R.* (1952), **234**, p. 1295.
(6) MICHEL. — *Thèse, An. de Phys.* (1936.)
(7) NÉEL. — *Thèse, An. de Phys.* (1932).
(8) NÉEL. — *An. de Phys.* (1948), **3**, p. 137.
(9) BATES. — *Modern Magnetism.*
(10) SELWOOD. — *Magnetochemistry.*
(11) BIZETTE, SQUIRE et TSAÏ. — *C. R.* (1938), **207**, p. 449.
(12) FOEX et GRAAF. — *C. R.* (1939), **209**, p. 106.
(13) BIZETTE. — *Colloque de Grenoble* (1950).
(14) NÉEL. — *Ann. Phys.* (1936), **5**, p. 232.
(15) BITTER. — *Phys. Rev.* (1938), **54**, p. 79.
(16) VAN VLECK. — *J. Chem. Phys.* (1941), **9**, p. 85.
(17) SHULL, STRAUSER et WOLLAN. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, p. 833.
(18) NÉEL. — *An. Phys.* (1949), **4**, p. 429.
(19) NÉEL et PAUTHENET. — *C. R.* (1952), **234**, p. 1991.
(20) PAUTHENET. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2261.
(21) BENOIT. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2175.
(22) NÉEL. — *An. Inst. Fourier* (1949), **1**, p. 163.
(23) NÉEL. — *Z. Anorg. Chem.* (1950), **262**, p. 175.
(24) WEISS. — *J. de Phys.* (1905), **4**, p. 469 et p. 829.
(25) WEISS et FORRER. — *An. Phys.* (1921), **12**, p. 279.
(26) CHEVENARD. — *C. R.* (1921), **172**, p. 320.
(27) PAUTHENET. — *C. R.* (1932), **234**, p. 2261.
(28) NÉEL. — *Proc. Phys. Soc. A. LXV* (1952), p. 869.
(29) HIRONE et TSYUA. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, p. 1063.
(30) KEI YOSIDA. — *Prog. Theor. Phys.* (1952), **6**, p. 356 ; *ibid.*, 7, p. 25.
(31) INGLIS. — *Phys. Rev.* (1934), **45**, p. 118.
(32) BERTAUT. — *Acta Crist.* (1953), **6**, p. 557.
(33) COETÉRIER. — *Helv. Phys. Acta* (1933), **6**, p. 483.
(34) ALEXOPOULOS et THÉODOSIOU. — *Proc. Phys. Soc* (1953), **66**, p. 753.
(35) BHATNAGAR, BRAHM et JARNAIL. — *J. Indian Ch. Soc. XVI* (1939), n° 7, p. 313.
(36) M[lle] SERRES. — *J. Phys.* (1953), **14**, p. 689.

(37) Haraldsen. — *Z. f. Anarg. All. Ch.* (1953), **223**, p. 409.
(38) Forrer. — *An. Phys.* (1952), **7**, p. 605.
(39) Néel et Benoit. — *C. R.* (1953), **237**, p. 444.
(40) Néel. — *Conf. Inst. Poincaré*, Paris 1952. *Arch. Orig. Centre docum.* n° 102.
(41) Fallot. — *Thèse, Masson* (1935).
(42) Foex. — *J. de Phys* (1938), **8**, p. 37.
(43) Foex. — *Helv. Phys. Ac.* (1953), **26**, I, p. 199.
(44) Pauling. — *Acta Crist* (1948), p. 212, I.
(45) Bertaut et Blum. — *C. R.* (1950), **231**, p. 626.
(46) Blum. — *Thèse, An Phys.*. (1952).
(47) Klemm, Schüth et Stackelberg. — *Z. Phys. Chem.* (1932), **B19**, p. 321.
(48) Andrieux. — *Thèse, An. Phys.* (1929), **12**, p. 423.
(49) R. Benoit et P. Blum. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2428.
(50) Mlle La Blanchetais. — *C. R.* (1952), **234**, p. 1253.
(51) Van Vleck. — *Electric and Magnetic susceptibilities* (Oxford).
(52) Heisemberg et Jordan. — *Zeit. Phys.* (1926), **37**, p. 263.

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DES MÉLANGES D'IODURE ET DE BROMURE D'ARGENT

Premier mémoire.

Mme H. RAYNAUD et M. J. POURADIER
(Communication n° V 1701 des laboratoires de recherches de la Société KODAK-PATHÉ).

Manuscrit reçu le 2-12-54

SOMMAIRE

On étudie les réorganisations cristallines qui se produisent au cours de la précipitation d'un mélange d'halogénures d'argent.

Les premiers cristaux formés lors de l'addition de nitrate d'argent à une solution d'un mélange d'iodure et de bromure de potassium appartiennent au système hexagonal. A la fin de la précipitation, quand la teneur en bromure dans le précipité est élevée, celui-ci est entièrement constitué par des cristaux cubiques faces centrées.

Afin de préciser le mécanisme de passage d'un système cristallin à l'autre, on suit la précipitation de mélanges de bromure et d'iodure d'argent en déterminant :

a) les variations de la densité des précipités en fonction de leur composition ;

b) les variations du spectre de réflexion des cristaux ;

c) leur biréfringence ;

Les conditions opératoires adoptées sont telles que les cristaux formés ont le temps de « vieillir » et d'atteindre leur état stable à 70°C.

On montre que, lorsque le précipité contient :

— De 0 à 4 % de bromure, il y a une phase unique iodobromure cristallisée dans le système hexagonal ;

— de 4 à 58 % de bromure, il y a deux phases saturées en présence (iodobromure et bromoiodure), les proportions relatives de ces deux phases dépendant de la composition globale ;

— de 58 à 100 % de bromure, il y a une phase unique bromoiodure cristallisée dans le système cubique à faces centrées.

Ces résultats relatifs à des cristaux ayant eu le temps d'atteindre leur état d'équilibre (ou qui, tout au moins, en sont très voisins) serviront de base pour interpréter les phénomènes plus complexes qui accompagnent la préparation des émulsions photographiques.

---

1. Introduction.

Des études précédentes (1) ont montré que, lors de la préparation d'une émulsion photographique au bromoiodure d'argent, les premiers cristaux formés, riches en iodure, appartiennent en totalité au système hexagonal comme l'iodure d'argent. Par contre, à la fin de la précipitation, lorsque la teneur en bromure dans le précipité est élevée, les cristaux appartiennent tous au système cubique, comme le bromure d'argent. Le mécanisme de passage d'une forme cristalline à l'autre n'est pas connu. Il nous a donc paru intéressant d'étudier cette transformation d'où l'on pourra probablement déduire des renseignements sur les défauts dans les cristaux et, de ce fait, sur les propriétés photosensibles de l'émulsion.

Des recherches sur le même sujet ont déjà été entreprises. THIEL (2) a étudié la solubilité des précipités d'halogénures d'argent par potentiométrie. Il a montré que BrAg et IAg peuvent former des cristaux mixtes contenant jusqu'à 30 % en molécule de IAg pour 70 % de BrAg.

WILSEY (3) a examiné les spectres de diffraction des rayons X, d'une part de précipités des deux halogénures contenant de 0 à 30 % d'iodure, d'autre part de mélanges en toutes proportions obtenus par fusion. Il en a déduit la nature des phases en présence, mais n'a pas délimité leurs domaines d'existence.

BARTH et LUNDE (4) ont préparé des cristaux mixtes par précipitation de IK et BrK dilués par NO_3Ag concentré et ont étudié leurs spectres de diffraction X ainsi que la variation de la couleur avec la composition. Ils ont conclu à l'existence de cristaux mixtes dans le domaine 0-50 % en poids de IAg.

Une étude importante a été faite par STASIW et TELTOW (5) qui ont tracé le diagramme d'équilibre du système BrAg-IAg dans un grand intervalle de température. Ils ont opéré expérimentalement par analyse thermique surtout, diffraction des rayons X et observations microscopiques. Leurs échantillons étaient tous préparés par fusion, trempe et recuit.

Enfin, des recherches ont été effectuées par TAILLADE (6) sur des cristaux précipités rapidement à chaud et vieillis à la température ordinaire. Les résultats déduits de l'examen des spectres de diffraction X de ces précipités ne sont pas encore définitifs. Ils laissent toutefois supposer l'existence d'une phase

cubique faces centrées riche en bromure entre 0 et 20 % d'iodure, d'une phase hexagonale riche en iodure dans le domaine des hautes teneurs en iodure, et d'un mélange des deux phases précédentes dans les cas intermédiaires.

Etant donnés les écarts présentés par les résultats précédents, dus probablement aux modes de préparation, il est nécessaire de reprendre l'étude. Dans un but de simplification, on a étudié en premier lieu le système iodure-bromure d'argent en équilibre thermodynamique. Pour cela, on a effectué la précipitation en ajoutant une solution d'un mélange des halogénures à une solution de nitrate d'argent. Dans ces conditions à chaque instant, le précipité formé a la composition définitive désirée.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour suivre les variations de structure avec la composition, en particulier l'étude du pouvoir réflecteur, de la masse spécifique, de la biréfringence, de la maille cristalline. Les trois premières propriétés sont celles qui ont été étudiées dans ce travail. L'étude aux rayons X sera faite ultérieurement.

2. Préparation des précipités.

Les précipités sont préparés en lumière inactinique par addition d'une solution de bromure et d'iodure de potassium M/10 dans une solution de nitrate d'argent M/10 chauffée à 80°. Les volumes des solutions mis en jeu sont de deux litres pour chacune. La solution de nitrate d'argent, contenant un peu d'acide nitrique pour éviter la formation d'oxyde d'argent, est agitée vigoureusement. L'addition de la solution d'halogénures dure environ 2 heures sauf mention spéciale. Après filtration et lavage, le précipité est mis à vieillir dans 150 cm³ d'une solution de bromure de potassium 2M, pendant 15 heures à 70°, puis est séché à l'étuve à 80° pendant 24 heures. La température choisie est voisine de celle de la précipitation des émulsions photographiques. Pour l'iodure d'argent pur, la maturation s'effectue en présence d'iodure de potassium 2M.

3. Mesures gravimétriques.

a) Technique opératoire : Les densités de l'iodure et du bromure d'argent ne diffèrent que de 14 %. Pour obtenir des renseignements significatifs de la courbe de variation de la densité en fonction de la composition des précipités, il faut que les densités soient déterminées à mieux que 0,2 % près. La seule méthode utilisable est celle du picnomètre car les produits sont très denses.

La température choisie pour la mesure doit être soigneusement réglée et le volume des picnomètres suffisamment petit pour ne pas avoir à tenir compte des variations de poussée de l'air dues aux variations de pression et de température au moment des pesées.

Le liquide de remplissage doit satisfaire aux conditions suivantes :

— bien mouiller les halogénures d'argent,

— ne pas être trop volatil,

— avoir la densité la plus élevée possible.

Ceci conduit à écarter l'eau qui mouille très mal les précipités. L'élimination des bulles d'air sous vide, l'addition d'un agent mouillant ne permettent pas d'avoir des résultats à mieux de 2-3 % près. Le benzène et le tétrachlorure de carbone dissolvent la graisse du rodage et s'évaporent lentement. Le butanol dissout aussi légèrement les graisses mais, étant très peu volatil, permet d'obtenir des étalonnages constants. Les picnomètres utilisés ont un volume compris entre 10 et 25 cm³. Les rodages sont graissés avec une graisse de silicone. Après pesée de l'halogénure d'argent en lumière inactinique, les picnomètres sont remplis avec du butanol normal (Eb 115-116°). La température choisie pour les déterminations — soit 24°8 — est maintenue constante à mieux de 0°1 près. L'équilibre de température et le réglage du capillaire s'effectuent aussi en lumière inactinique.

Précision des mesures

Les erreurs qui interviennent sont de deux catégories :

— erreur de pesée qui peut atteindre 1/4 de mg à chaque lecture ;

— erreur de réglage de la température.

Si *d* et D sont les densités du butanol et du précipité à 24°8 par rapport à l'eau à 4°, le calcul montre que :

$$\frac{\Delta d}{d} \leq 0{,}02\ \%$$

$$\frac{\Delta D}{D} \leq 0{,}2\ \%$$

Les résultats obtenus directement à partir des expériences doivent être de plus corrigés de la poussée de l'air.

La densité du butanol a été déterminée à l'aide de 4 picnomètres différents. On a trouvé :

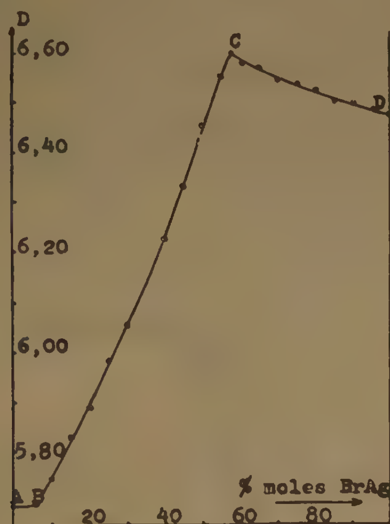
$$d_4^{24,8} = 0{,}8063 \pm 0{,}0001$$

Cette valeur est en accord avec celle calculée à partir de la densité à 20° et du coefficient de température trouvés dans les « Critical Tables », c'est-à-dire :

$$d_4^{24,8} = 0{,}8064 \pm 0{,}0003$$

b) *Résultats :* La densité de chacun des précipités a été mesurée deux ou trois fois. Les valeurs obtenues concordent à mieux que 0,1 %. Elles sont reportées sur la figure 1 qui représente les variations de la densité en fonction de la composition moléculaire des halogénures. On distingue sur cette courbe 3 régions :

— la partie AB comprise entre 0 et 5 % moléculaire de bromure d'argent. La densité, initialement celle de IAg, ne varie pratiquement pas dans cet intervalle.



-Figure 1-

$D_A = 5{,}690$
$D_B = 5{,}693$
$D_C = 6{,}604$
$D_D = 6{,}489$

— la partie BC comprise entre 5 et 58 % de bromure d'argent. La densité croît rapidement et atteint un maximum à 58,0 ± 0,5 %.

— la partie CD qui s'étend de 58 à 100 % de BrAg. La densité décroît régulièrement jusqu'à la densité du bromure pur.

Remarque : L'équilibre étant plus difficilement atteint vers le maximum, le mélange à 58 % a été précipité en 8 heures, et vieilli pendant 48 heures.

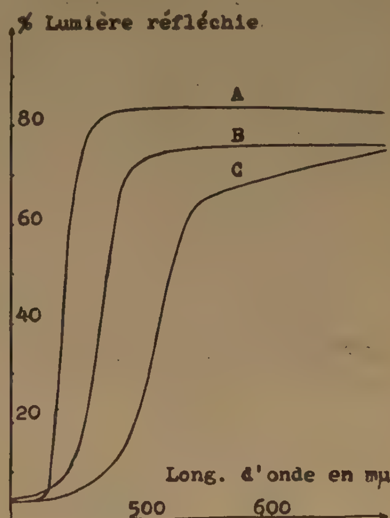
4. Mesures spectrophotométriques.

La couleur des précipités allant du jaune pâle pour l'iodure et le bromure d'argent au jaune orangé pour des précipités contenant 60 % de bromure, il a paru intéressant d'étudier les variations du pouvoir réflecteur en fonction de la composition.

a) *Technique opératoire :* Les observations ont été faites avec un spectrophotomètre HARDY, cet appareil a été utilisé en réflexion, entre 400 et 700 mμ. Les échantillons étaient maintenus entre deux plaques de verre distantes de 2 mm à l'aide d'un cadre circulaire. La lumière incidente très faible voilait peu les précipités très photosensibles. Après exposition, on n'observait pas de variation apparente du pouvoir réflecteur.

b) *Résultats :* Sur la figure 2 sont portées les courbes relatives à l'iodure d'argent pur, au bromure d'argent pur et à un précipité contenant 60 % en molécule de BrAg. Elles présentent les particularités suivantes :

— pour IAg pur, l'absorption très importante dans le violet (96 %) diminue rapidement à partir de 430 mμ et tombe à 20 % à 460 mμ.



-Figure 2-

	IAg % mol.	BrAg % mol.
A	100	0
B	0	100
C	40	60

— pour BrAg pur, l'absorption (95 % dans le violet) devient plus importante que celle de l'iodure à partir de 430 mμ. Elle diminue lentement jusqu'à 460 mμ puis rapidement entre 460 et 500 mμ.

— enfin, pour le mélange à 60 % de BrAg, l'absorption qui reste importante jusque vers 500 mμ diminue ensuite assez rapidement. La courbe correspondante n'est pas comprise entre celles du bromure et de l'iodure comme s'il y avait simple mélange

mais est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde ; il y a environ 50 mμ de décalage par rapport à la courbe du bromure pur.

Quelques courbes intermédiaires entre ces cas extrêmes sont représentées dans les figures 3 et 4 où, pour augmenter la clarté, on a limité l'échelle des longueurs d'onde à 600 mμ. On peut les classer en 3 catégories :

— entre 0 et 4 % de BrAg, les courbes gardent la forme de celle de IAg pur ; elles sont très faiblement décalées vers les grandes longueurs d'onde (une dizaine de mμ au maximum).

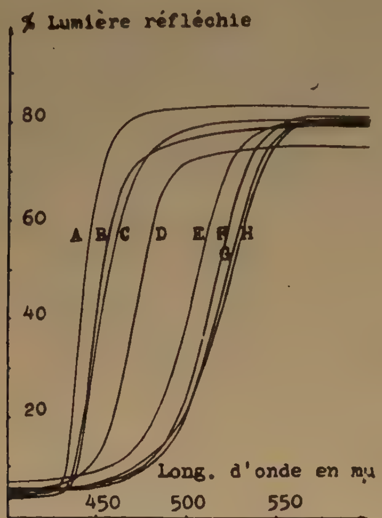


Fig. 3.

	IAg % mol.	BrAg % mol.
A	100	0
B	98	2
C	96	4
D	0	100
E	5	95
F	10	90
G	15	85
H	35	65

— entre 60 et 100 % de BrAg, les courbes sont semblables à celles du bromure tout en étant déplacées vers les grandes longueurs d'onde. Le décalage maximum pour 60 % (50 mμ) diminue peu à peu jusqu'à 95 % (30 mμ) et très rapidement entre 98 et 100 %.

— entre 4 et 60 % de BrAg, les courbes se composent visiblement de deux parties. Elles débutent d'une façon analogue à celle de IAg, marquent un palier correspondant à une intensité réfléchie fonction de la teneur en bromure, et viennent rattraper la courbe du mélange à 60 %.

Le premier domaine est délimité avec une bonne précision. Entre 4 et 5 % de bromure, on note une déformation importante de la courbe de réflexion. Par contre, la délimitation à 60 % n'est qu'approximative, une petite variation de la composition autour de 60 % n'entraîne pas de modification apparente de la courbe.

Remarque : Entre 600 et 700 mμ, le facteur de réflexion diminue légèrement.

5. Observations en lumière polarisée.

Les cristaux appartenant au système hexagonal sont biréfringents, contrairement à ceux du système cubique. On peut donc obtenir des renseignements

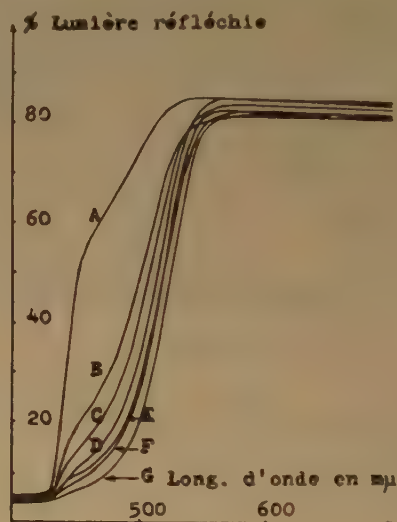


Fig. 4.

	IAg % mol.	BrAg % mol.
A	95	5
B	90	10
C	85	15
D	80	20
E	70	30
F	60	40
G	50	50

intéressants sur la structure des précipités en les observant en lumière polarisée. Les échantillons ont été examinés au microscope polarisant NACHET de grossissement 480. Les observations ont porté

sur l'iodure d'argent, le bromure d'argent et des mélanges à 5-10-15-25-60 % de bromure. On constate que :

— IAg et le mélange à 5 % sont très biréfringents, ce qui confirme la structure hexagonale.

— Les mélanges à 10 et 15 % sont aussi biréfringents, le deuxième l'étant beaucoup moins.

— Les mélanges à 25 et 60 % et le BrAg paraissent isotropes.

6. Interprétation des résultats.

Les mesures de densité et les observations photométriques mettent en évidence l'existence de trois domaines distincts :

1. *L'intervalle* 0-4 % *de BrAg :* Dans cet intervalle, la densité reste pratiquement constante, les courbes de réflexion diffèrent très peu les unes des autres, les cristaux sont biréfringents. La limite supérieure de ce domaine n'est guère déterminée à mieux que 1 % près. En effet, la densité commence à croître rapidement à partir de 5 %, tandis que les courbes de réflexion se modifient à partir de 4 % de bromure avec apparition d'un palier.

Différents auteurs (1, 3, 5, 6) ont, par ailleurs, montré que, pour de faibles teneurs en bromure, il se forme des cristaux mixtes d'iodobromure d'argent de structure hexagonale type WURTZITE analogues à ceux de l'iodure d'argent. Dans ces cristaux, un atome de brome remplace un atome d'iode. Son rayon atomique étant plus petit, il y a contraction du réseau.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des auteurs précédents. En effet, il est normal que le spectre de réflexion des cristaux mixtes soit voisin de celui de l'iodure d'argent pur puisqu'il n'y a pas variation du système cristallin. D'autre part, si l'on calcule la variation théorique de densité résultant de l'introduction de 4 % d'atomes de brome dans le réseau de l'iodure, on s'aperçoit qu'elle correspond à celle mesurée effectivement aux erreurs d'expérience près. Pour cela, il faut remarquer que la distance des atomes d'iode et d'argent dans l'iodure d'argent hexagonal, déterminée par différents auteurs à l'aide des rayons X, soit 2,80 Å, est précisément égale à la somme des rayons atomiques des deux constituants, soit $a = 1{,}36 + 1{,}44$ Å. Ceci montre que la liaison entre les atomes est covalente. La différence des rayons des atomes d'iode et de brome étant : $1{,}36 - 1{,}19 = 0{,}17$ Å, on peut admettre que la variation de maille due à l'introduction de x % de bromure dans l'iodure a pour valeur :

$$\Delta a = -\frac{0{,}17\ x}{100}\ \text{Å}$$

La densité du précipité : $D = \dfrac{M}{V}$, varie de

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta M}{M} - \frac{\Delta V}{V}$$

Pour 4 % de bromure on trouve :

$$\frac{\Delta D}{D} = -7{,}1.\ 10^{-4}$$

L'écart observé pratiquement a pour valeur :

$$\frac{5{,}699 - 5{,}697}{5{,}700} = 3{,}4.10^{-4}$$

La différence entre ces deux valeurs soit $10{,}5.10^{-4} = 0{,}1$ % est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

2. *L'intervalle* 100-58 % *de BrAg :* A partir du bromure d'argent pur, la densité augmente régulièrement et est maximum pour une teneur en bromure de 58 %. La courbe de réflexion se déplace en bloc, d'une quantité importante, vers les grandes longueurs d'onde. Les examens au microscope polarisant ne révèlent pas de biréfringence.

Les propriétés étudiées ne présentant aucune discontinuité dans cet intervalle, il est logique d'admettre qu'il se forme des cristaux mixtes de structure analogue à celle du bromure d'argent. Ces cristaux mixtes dérivent du bromure d'argent par substitution d'ions bromure par des ions iodure. Ils ont été observés par tous les auteurs qui ont étudié le système BrAg-IAg.

En admettant donc que les cristaux mixtes obtenus appartiennent au système cubique, il est possible de calculer la maille à partir de la densité. En effet, entre le paramètre de maille a, la masse spécifique ρ, la masse moléculaire M, le nombre d'Avogadro N, il existe la relation :

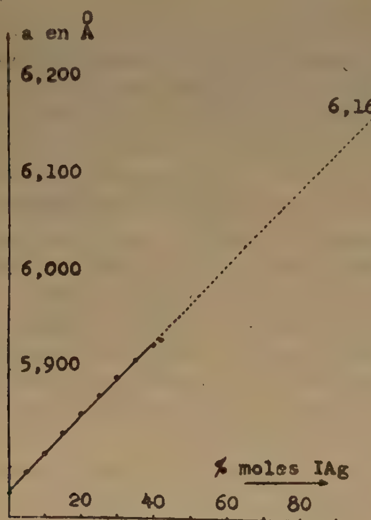
$$\rho = \frac{4M}{N\ a^3}$$

La courbe représentant la variation de a ainsi calculé en fonction de la concentration en IAg dans le précipité (fig. 5) est une droite conformément aux résultats obtenus directement par rayons X par STASIW et TELTOW ([5]).

La variation calculée du paramètre a étant linéaire entre 0 et 40 % de IAg, on est tenté d'appliquer la loi de VEGARD au système considéré, par analogie au système ClAg/BrAg. L'extrapolation de la droite conduit à supposer l'existence d'un iodure d'argent cristallisé dans le système cubique faces centrées, ayant une maille de 6,16 Å. Cette forme cristalline de l'iodure d'argent a été effectivement obtenue sous pression par JACOBS ([7]). Sous 3.550 Kg/cm², il a trouvé un paramètre de maille de 6,08 Å, soit

6,11 Å après correction de pression à l'aide de la formule de BRIDGMAN [8]. Ce résultat peut être rapproché de la valeur 6,16 Å précédente. L'iodure d'argent cubique faces centrées donnerait des cristaux mixtes avec le bromure. Pour 42 % d'iodure, il y aurait saturation, ainsi que le montrent les brusques variations des propriétés étudiées : diminution de la densité, apparition d'un palier sur la courbe de réflexion.

Il faut remarquer que le paramètre a calculé à partir des densités est en bon accord avec ceux mesurés directement, par STASIW et TELTOW. Par contre, la pente de la droite $a = f$ (concentration) calculée est légèrement supérieure à celle observée



-Figure 5-

par STASIW et TELTOW, ainsi que le montre la figure 6. Les variations de paramètre par pourcent d'iodure introduit dans le réseau du bromure sont respectivement 0,0038 Å d'après les résultats gravimétriques, 0,00358 Å pour les échantillons fondus et recuits de STASIW et TELTOW.

3. *L'intervalle* 4-58 % *de BrAg :* La densité, pratiquement constante entre 0 et 5 % de bromure, croît brusquement à partir de 5 %. Cette augmentation rapide se poursuit jusqu'à 58 % de bromure. La courbe de réflexion analogue à celle de l'iodure entre 0 et 4 % se présente au-delà de cette teneur comme la somme de deux courbes appartenant à chacun des types précédents, tout au moins qualitativement. Ceci conduit à admettre que l'on est en présence d'un mélange des deux phases saturées extrêmes, la proportion de chacune de ces deux phases dans le mélange étant la seule variable. Cette hypothèse est compatible avec les variations de densité mesurées, ainsi que le montre le calcul. En effet, si l'on considère deux phases A et B, de densité d_A et d_B, de masse élémentaire M_A et M_B, formant un mélange par simple juxtaposition, à x g de B dans 100 g du mélange correspond une densité D et on peut écrire entre D et x la relation :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{d_A} - \frac{(d_B - d_A)x}{100\, d_A\, d_B} \quad (1)$$

$\frac{1}{D}$ varie linéairement en fonction de x.

Si, par contre, X est la composition en volume du mélange (X cm³ de B pour 100 cm³), on a :

$$D = d_A + \frac{X\,(d_B - d_A)}{100} \quad (2)$$

D varie linéairement en fonction de X.

En prenant pour phase A l'iodobromure à 4 % de bromure :

$$d_A = 5{,}699$$
$$M_A = 232{,}9$$

pour phase B le bromoiodure à 58 % de bromure :

$$d_B = 6{,}603$$
$$M_B = 197{,}54$$

un mélange de composition « y » molécules % de BrAg correspond à un mélange de :

$$y' = \frac{y - 4}{54} \times 100 \text{ mol. de B dans 100 molécules du mélange A + B}$$

soit :

$$x = \frac{100 y' M_B}{y' M_B + (100 - y')\, M_A} \text{ g. de B dans 100 g}$$

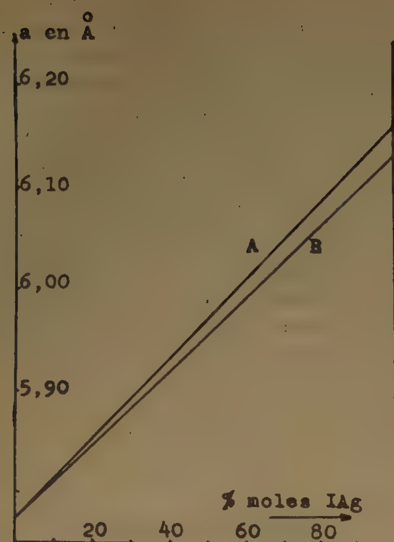
ou :

$$X = \frac{100\, \frac{y'\, M_B}{d_B}}{\frac{y'\, M_B}{d_B} + (100 - y')\, \frac{M_A}{d_A}} \text{ cm}^3 \text{ de B dans 100 cm}^3$$

Les figures 7 et 8 montrent que les relations (1) et (2) sont bien vérifiées. Les précipités se comportent donc au point de vue densité comme des mélanges des deux phases saturées : iodobromure hexagonal contenant 4 % de bromure et bromoiodure cubique contenant 42 % d'iodure.

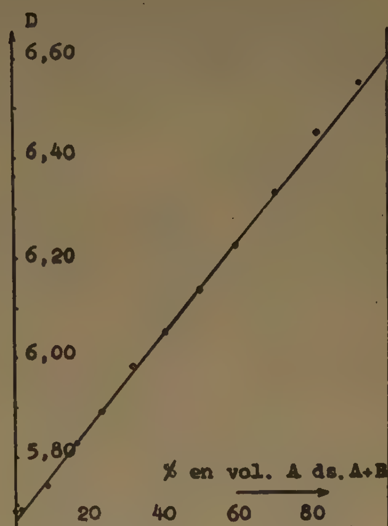
Au point de vue photométrique, on a comparé les spectres donnés effectivement par les précipités à ceux obtenus sur des mélanges artificiels des deux phases A et B. La figure 9 montre que, qualitativement, ils sont semblables. Quantitativement, pour une même composition, les intensités réfléchies entre 440 et 510 mμ sont notablement plus élevées pour les mélanges.

Enfin, du point de vue optique, la biréfringence due au système hexagonal qui ne devrait disparaître que vers 58 % n'est plus décelable à 20 % de bro-

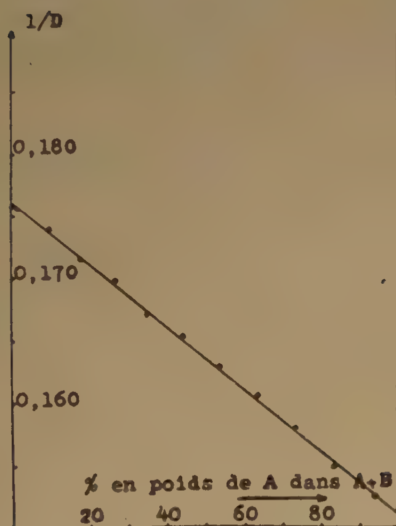


-Figure 6-

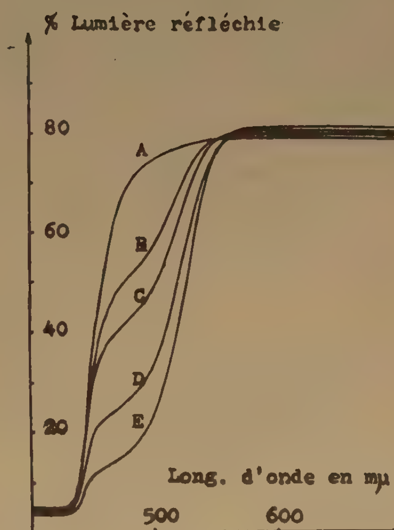
A) Courbe calculée à partir des densités
B) Courbe relative aux échantillons fondus et recuits (Stasiw et Teltow)



-Figure 8-



-Figure 7-



-Figure 9-

	Ag % mol.	BrAg % mol.
A	95	5
B	85	15
C	75	25
D	60	40
E	50	50

mure. Ces deux dernières constatations amènent à penser que l'on n'a pas côte à côte des grains d'une espèce et des grains de l'autre, mais une association plus intime des deux phases distinctes. Ces anomalies doivent pouvoir s'expliquer par la structure mosaïque des cristaux.

Discussion et conclusion.

Les auteurs qui ont étudié le système IAg-BrAg se sont principalement intéressés à la phase cubique riche en bromure. THIEL (2) et WILSEY (3) pour des échantillons précipités à froid, ont montré que le bromure accepte 30 % d'iodure dans son réseau. Pour TAILLADE (6) qui a étudié la maille cristalline de précipités vieillis à la température ordinaire, la phase cubique est saturée quand elle contient 20 % d'iodure dans le bromure. BARTH et LUNDE (4) opérant sur des précipités séchés à 110° ont mis en évidence l'existence de cristaux mixtes contenant 50 % en poids, soit 44,4 % en molécules d'iodure dans le bromure. D'après les mesures gravimétriques et photométriques ci-dessus, le bromure accepte 42 % d'iodure à 70°. Les écarts observés entre ces différentes valeurs doivent être dus aux différences de température de préparation des échantillons. En effet, le diagramme d'équilibre du système iodure-bromure d'argent, tracé par STASIW et TELTOW montre que la solubilité de l'iodure d'argent dans le bromure d'argent varie avec la température, et est maximum à 107°. Il est normal que THIEL, WILSEY et TAILLADE, pour des cristaux préparés à la température ordinaire, observent une solubilité assez faible, 20 à 30 % d'iodure dans le bromure. A 70°, la solubilité est plus élevée : 42 % d'iodure. Barth et Lunde dont les précipités sont séchés à 110°, donc à une température voisine de celle de solubilité maximum, sont conduits à une valeur encore plus élevée, soit 44,4 %.

La phase hexagonale a été peu étudiée. WILSEY, TAILLADE ne donnent qu'un ordre de grandeur du domaine d'existence de cette phase, en accord avec celui obtenu dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. CHATEAU et J. POURADIER. — *Sc. et Ind. Phot.* (1954), **25**, n° 1, 3 ; *Centenary Conference Londres*, 1953 ; (à paraître).
(2) A. THIEL. — *Zeits. Anorg. Chem.* (1900), **24**, 1.
(3) R. B. WILSEY. — *J. Frank. Inst.* (1925), **200**, 739.
(4) T. BARTH et G. LUNDE. — *Zeits. Phys. Chem.* (1926), **122**, 293.
(5) A. STASIW et J. TELTOW. — *Zeits. Anorg. Chem.* (1949), **259**, 143.
(6) M. TAILLADE. — Communication personnelle.
(7) R. B. JACOBS. — *Phys. Rev.* (1938), **54**, 325.
(8) P. W. BRIDGMAN. — *Phys. Rev.* (1940), **57**, 237.

CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES INCOMPLÈTES

PARTIE II

Etude par la méthode du champ moléculaire self-consistent de certains radicaux et biradicaux organiques.

par Gaston BERTHIER
(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris, V^e)

Manuscrit reçu le 20-12-54

SOMMAIRE

Les niveaux d'énergie des électrons π dans le radical allyle CH_2—CH—CH_2 et le biradical diallylène $(CH_2)_2$—C—C—$(CH_2)_2$ sont calculés par la méthode du champ moléculaire self-consistent. L'état fondamental de ces deux molécules est un état à couches électroniques incomplètes, représenté ici par deux séries d'orbitales moléculaires L.C.A.O. différentes pour les électrons de spin α et ceux de spin β. Les prévisions théoriques que l'on peut en déduire sont comparées avec les données expérimentales disponibles pour le radical allyle et avec les indications des méthodes empiriques pour le biradical hypothétique $(CH_2)_2$—C—C—$(CH_2)_2$.

Dans le premier article de cette série (1), il a été montré que la méthode du champ moléculaire self-consistent s'étend sans difficulté aux molécules dont l'état fondamental n'est pas un état à couches électroniques complètes, si l'on affecte des orbitales moléculaires différentes aux deux groupes d'électrons de spins α et β. En particulier, quand on emploie comme orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (approximation « L.C.A.O. ») dont les coefficients doivent rendre minimum l'énergie électronique totale, les niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons de chaque groupe sont donnés par deux systèmes d'équations linéaires et homogènes du type habituel. Avec cette théorie, l'étude des radicaux libres et des biradicaux peut s'effectuer dans les mêmes conditions que celle des molécules à couches complètes ordinaires. Nous avons choisi comme exemples le radical allyle CH_2-CH-CH_2 et le biradical diallylène $(CH_2)_2$-C-C-$(CH_2)_2$, à la fois pour l'importance propre et le caractère représentatif pour toute une catégorie de molécules organiques qu'ils possèdent : l'allyle est le plus simple des radicaux non saturés connus ; le diallylène est un composé hypothétique, équivalent en série aliphatique des biradicaux aromatiques.

Dans les deux cas, seuls les électrons π ont été pris en considération explicitement, car ils peuvent être tenus pour responsables des propriétés particulières de ces composés. Les calculs ont été effectués avec les approximations habituelles pour l'étude des hydrocarbures non saturés : les orbitales moléculaires décrivant les électrons π sont formées à l'aide de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques hydrogénoïdes $2p\pi$, de charge effective $Z = 3,18$; l'action des noyaux et des électrons localisés sur les liaisons est représentée par le potentiel effectif de Goeppert-Mayer et Sklar (2). A défaut d'indications expérimentales, on a supposé toutes les liaisons CC égales à 1,35 Å et tous les angles $\widehat{CCC}$ de 120 Å, dans l'évaluation des diverses intégrales atomiques qui figurent dans les éléments de matrice déterminant les orbitales moléculaires possibles. Les intégrales mono- et bicentrique ont été prises dans les tables (3), les intégrales à trois et quatre centres ont été calculées par la formule approchée de Sklar (4).

1. Le radical allyle.

Les résultats obtenus pour le radical allyle (fig. 1) sont résumés dans le tableau ci-dessous. Afin de pouvoir comparer les indications de la théorie avec

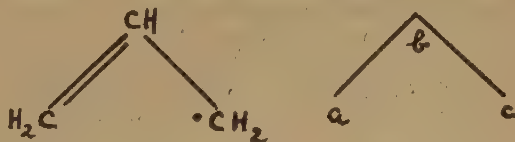


Fig. 1.

certaines données expérimentales, nous avons déterminé en outre par un calcul indépendant les orbitales moléculaires relatives aux électrons π du cation allyle.

Tableau I

Orbitales moléculaires	Energies (*) e_1	Energies (*) I_1	Symétrie (C_{2v})	Spin
a) Radical allyle.				
$\varphi_1 = 0,5732\ (\chi_a + \chi_c) + 0,3251\ \chi_b$	— 2,284	— 19,597	B_1	α
$\varphi_2 = 0,2014\ (\chi_a + \chi_c) + 0,8510\ \chi_b$	— 1,280	— 21,620	B_1	β
$\varphi_3 = 0,7237\ (\chi_a - \chi_c)$	0,602	— 15,190	A_2	α
$\varphi_4 = 0,7237\ (\chi_a - \chi_c)$	15,345	— 15,190	A_2	β
$\varphi_5 = 0,4830\ (\chi_a + \chi_c) - 1,0338\ \chi_b$	17,064	— 14,563	B_1	α
$\varphi_6 = 0,7219\ (\chi_a + \chi_c) - 0,6709\ \chi_b$	18,402	— 12,541	B_1	β
b) Cation allyle.				
$\varphi_1 = 0,3961\ (\chi_a + \chi_c) + 0,6282\ \chi_b$	— 9,494	— 21,401	B_1	αβ
$\varphi_2 = 0,7237\ (\chi_a - \chi_c)$	2,181	— 15,190	A_2	αβ
$\varphi_3 = 0,6363\ (\chi_a + \chi_c) - 0,8830\ \chi_b$	7,930	— 12,760	B_1	αβ

(*) Energies en e.v. à la constante W_{2p} près ($W_{2p} = -11,28$ e.v.).

Dans l'état fondamental, les trois électrons π du radical allyle occupent respectivement les trois premiers niveaux du tableau I et possèdent une énergie totale :

$$E_N = 1/2 \sum_{i=1}^{3} (I_1 + e_1) = 3\ W_{2p} - 29,68 \text{ e.v.}$$

Il est évident que la forme des orbitales moléculaires obtenues ne change pas, quand on permute le rôle des électrons de spins α et β ; conformément à la représentation habituelle, l'état fondamental du radical allyle est donc un état doublet d'énergie E_N. La répartition des charges électriques autour de chaque carbone est la suivante :

$$q_a = q_c = 0,9854 \qquad q_b = 1,0292$$

d'où un moment dipolaire de 0,095 D dirigé vers l'intérieur de la molécule comme dans les hydrocarbures normaux apparentés (s-cis butadiène, etc...).

Potentiel d'ionisation.

Le potentiel d'ionisation I d'un hydrocarbure non saturé est égal à la différence entre l'énergie E_N^+ de l'ion qui résulte de l'enlèvement d'un électron π et celle de l'état fondamental E_N :

$$I = E_N^+ - E_N$$

Dans les hydrocarbures à couches complètes, on calcule habituellement E_N^+ de façon approchée en supposant d'après le théorème de Koopmans que les orbitales moléculaires de l'ion sont identiques à celle de la molécule considérée ([5]). L'emploi du même procédé pour l'allyle soulève certaines difficultés car, à l'inverse des molécules habituelles, l'état fondamental du cation provenant d'un radical est, en ce qui concerne la méthode du champ self-consistent, un état à couches complètes, alors que celui de la molécule neutre est un état à couches incomplètes. Au lieu de représenter le cation allyle, dont les deux électrons π jouent le même rôle et sont couplés sur la même orbitale moléculaire, par les orbitales du radical qui, elles, diffèrent selon le spin, il paraît préférable d'effectuer la détermination de E_N^+ de façon complètement indépendante.

Dans l'état fondamental, les deux électrons π du cation allyle occupent l'orbitale φ_1 du tableau I *b*, et possèdent une énergie :

$$E_N^+ = (I_1 + e_1) = 2\ W_{2p} - 30,89 \text{ e.v.}$$

On trouve donc comme potentiel d'ionisation théorique du radical allyle :

$$I = -W_{2p} + 1,21 \text{ e.v.} = 10,07 \text{ e.v.}$$

Cette valeur n'est pas en très bon accord avec les indications expérimentales : elle est trop élevée, non seulement par rapport au potentiel d'ionisation de 9,05 e.v. que laisse prévoir le potentiel d'apparition de l'ion allyle ([6]), mais surtout par rapport à la valeur récente de 8,16 e.v. mesurée directement par impact électronique ([7]).

Une fois connus les résultats relatifs à l'ion, on peut aussi calculer le potentiel d'ionisation du radical allyle en déterminant de façon approchée l'énergie E'_N du radical à partir des orbitales moléculaires du cation. Ce procédé, qui évite l'emploi des caractéristiques électroniques trop particulières du radical, ne présente pas les difficultés signalées plus haut, et constitue une transposition parfaite du mode de calcul utilisé habituellement pour les molécules à couches complètes. Il est facile de voir que :

$$I = E_N^+ - E'_N = -\varepsilon_2$$

où ε_2 est la plus basse orbitale libre dans l'ion ; on a donc :

$$I = -W_{2p} + 2{,}18 \text{ e.v.} = 9{,}10 \text{ e.v.}$$

en meilleur accord avec l'expérience. Il semble que l'on retrouve là un état de choses assez habituel dans la méthode du champ self-consistent : en règle générale, les potentiels d'ionisation calculés de façon approchée par des formules ne faisant intervenir qu'un seul état, sont plus proches des valeurs expérimentales que ceux que l'on obtient en résolvant séparément le problème de variation relatif à l'état fondamental et à l'état ionisé ([8]).

Contrairement aux résultats obtenus avec les hydrocarbures ordinaires, comme le butadiène ([9]), cette valeur s'écarte encore notablement du potentiel de 8,16 e.v. indiqué par les mesures récentes. Cependant, même avec les hydrocarbures à couches complètes, on n'observe pas toujours pour les potentiels d'ionisation un accord vraiment satisfaisant ([10]). Dans le cas des hydrocarbures non saturés habituels, il se produit sans doute une compensation des erreurs provenant des approximations contenues dans la théorie par les valeurs numériques attribuées aux paramètres Z et W_{2p}, qui ne serait pas réalisée ici.

Energie de résonance.

L'énergie de résonance théorique R d'un composé non saturé est la différence entre l'énergie totale E_N des électrons π et l'énergie E_K qu'ils posséderaient s'ils étaient localisés conformément au schéma chimique classique de la molécule, sans que les distances interatomiques réelles soient modifiées ([11]). Si la structure électronique de l'allyle correspondait vraiment à la formule chimique, les électrons π du radical seraient représentés selon la méthode des orbitales moléculaires par les fonctions :

$$\tau_1 = \mathcal{N}(\chi_a + \chi_b) \qquad \text{(spins } \alpha \text{ et } \beta)$$
$$\tau_2 = \chi_c \qquad \text{(spin } \alpha)$$

où τ_1 est l'orbitale bicentrique occupée par les deux électrons de spins opposés qui forment la liaison *a-b*, τ_3 l'orbitale de l'électron localisé sur le carbone *c* et $\mathcal{N}$ un facteur de normalisation approprié. L'énergie E_K est l'énergie associée à la fonction d'onde antisymétrisée Ψ_K construite sur les orbitales τ. Comme les fonctions τ ne sont pas orthogonales, elles doivent être remplacées dans le calcul de E_K par un ensemble orthonormal équivalent. L'orthogonalisation des orbitales τ ne présente pas de difficultés particulières pour les molécules à couches complètes : elle conduit à la même valeur de l'énergie E_K, quelle que soit la manière dont elle est effectuée. Par contre, la formation d'un système de fonctions orthogonales équivalant aux orbitales τ d'un radical est plus délicate, du fait que les deux groupes d'électrons α et β ne sont plus identiques. Si l'on effectue l'orthogonalisation par le procédé de SCHMIDT, on peut attribuer par exemple l'orbitale τ_1 de l'allyle au premier électron de spin α, prendre pour l'élection de spin β une orbitale identique, et déterminer avec la condition d'orthogonalité celle qui est occupée par le second électron α :

$$\varkappa_1 = \mathcal{N}(\chi_a + \chi_b) \qquad \text{(spin } \alpha)$$
$$\varkappa_2 = \mathcal{N}(\chi_a + \chi_b) \qquad \text{(spin } \beta)$$
$$\varkappa_3 = \mathcal{N}[\chi_c + \lambda(\chi_a + \chi_b)] \qquad \text{(spin } \alpha)$$

Mais on peut aussi attribuer l'orbitale τ_3 à l'un des électrons de spin α et utiliser la condition d'orthogonalité pour déterminer l'orbitale occupée par l'autre ; le système d'orbitales ainsi formé sera équivalent au premier, si l'électron de spin β est maintenu sur l'orbitale primitive τ_1, et non s'il est couplé comme précédemment avec un électron de spin α :

$$\varkappa_1 = \mathcal{N}[(\chi_a + \chi_b) + \lambda\chi_c] \qquad \text{(spin } \alpha)$$
$$\varkappa_2 = \mathcal{N}(\chi_a + \chi_b) \qquad \text{(spin } \beta)$$
$$\varkappa_3 = \chi_c \qquad \text{(spin } \alpha)$$

Autrement dit, l'orthogonalisation des orbitales attribuées aux deux groupes d'électrons α et β doit être effectuée indépendamment. Bien que les orbitales localisées τ de la formule chimique habituelle d'un radical conservent la notion d'orbitales doublement occupées, la fonction Ψ_K est alors formée d'orbitales d'espace différentes, selon que le spin de l'électron associé est α ou β, comme pour l'état fondamental. On trouve :

$$E_K = 3\,W_{2p} - 28{,}22 \text{ e.v.}$$

L'énergie de résonance théorique du radical allyle a donc pour valeur :

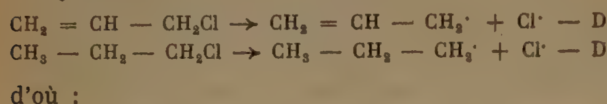
$$R^{\cdot} = E_N - E_K = 1{,}46 \text{ e.v.} \qquad (33{,}7 \text{ kcal/mol})$$

On calcule de la même façon l'énergie de résonance R^+ du cation allyle à partir de l'énergie E_K^+ obtenue par la formule $CH_2{=}CH - CH_2^+$; on a :

$$E_K = 2\,W_{2p} - 27{,}75 \text{ e.v.}$$
$$R^+ = E_N^+ - E_K^+ = 3{,}14 \text{ e.v.} \qquad (72{,}4 \text{ kcal/mol})$$

Les valeurs précédentes sont des énergies de résonance verticales au sens de MULLIKEN et PARR ([11]) car elles supposent que les liaisons C—C garderaient la même longueur si les électrons π étaient localisés. On obtient des valeurs plus faciles à comparer avec l'expérience, en retranchant des énergies verticales l'énergie d'expansion-compression C, qu'il faudrait fournir pour ramener les distances interatomiques employées pour le calcul de E_K à celles de liaisons doubles et simples habituelles (distances carbone-carbone de l'éthylène et de l'éthane). Dans le cas présent, l'énergie C évaluée à l'aide de fonctions de MORSE se monte à 18 kcal/mol environ. Par suite, l'énergie de résonance nette ($R^{\cdot}$—C) du radical allyle selon la méthode de champ moléculaire self-consistent est de 16 kcal/mol.

Du point de vue expérimental, une certaine confusion semble régner au sujet de l'énergie de résonance du radical et du cation allyle : à partir de données expérimentales de même nature, Franklin et Lumpkin attribuent une énergie de résonance de 18 kcal/mol au radical allyle et une énergie nulle au cation ([12]), tandis que Halpern indique 24 kcal/mol pour le radical et plus du double pour l'ion ([13]). Le désaccord est dû essentiellement à la manière dont l'évaluation des énergies de résonance est faite. D'après Franklin et Lumpkin, la différence entre les chaleurs de réaction de deux transformations chimiques similaires dont l'une conduit à une molécule « stabilisée par résonance » et l'autre à une molécule analogue où ce facteur n'intervient pas, mesure directement l'énergie de résonance de la première. Ces auteurs obtiennent l'énergie de résonance du radical allyle en comparant l'énergie de dissociation de la liaison C-Cl dans le chlorure d'allyle et le chlorure de propyle :

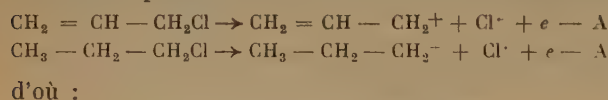


$$CH_2 = CH - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CH - CH_2^\cdot + Cl^\cdot - D$$
$$CH_3 - CH_2 - CH_2Cl \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2^\cdot + Cl^\cdot - D$$

d'où :

$$R^\cdot = D(C_3H_7 - Cl) - D(C_3H_5 - Cl)$$
$$= (77{,}4 - 59{,}3)\ \text{kcal/mol}$$

et celle du cation allyle en comparant les potentiels d'apparition des ions allyle et propyle à partir des mêmes composés :



$$CH_2 = CH - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CH - CH_2^+ + Cl^\cdot + e - A$$
$$CH_3 - CH_2 - CH_2Cl \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2^+ + Cl^\cdot + e - A$$

d'où :

$$R^+ = A(C_3H_7^+) - A(C_3H_5^+)$$
$$= (256 - 256)\ \text{kcal/mol}$$

D'après Halpern, les variations des énergies de dissociation d'une liaison donnée dans une série de molécules sont dues à des différences entre les énergies de résonance des composés considérés et des radicaux formés par dissociation. Comme le radical allyle provient de la dissociation de molécules à doubles liaisons isolées, la différence entre les énergies de dissociation de la liaison C—X dans un dérivé allylique et dans un corps de référence où le facteur résonance ne peut pas jouer, donne immédiatement l'énergie de résonance du radical allyle. Halpern compare l'énergie de dissociation des liaisons CH_3—H et C_3H_7—H dans le méthane et le propylène et trouve :

$$\mathcal{R}^\cdot = D(CH_3 - H) - D(C_3H_5 - H) = (101 - 77)\ \text{kcal/mol}$$

Cette quantité diffère de l'énergie de résonance évaluée par Franklin et Lumpkin uniquement par un changement du composé de référence. De même, les variations des potentiels d'ionisation dans une série de radicaux libres sont attribuées à des différences entre les énergies de résonance des radicaux et des ions formés. En choisissant comme précédemment un corps de référence convenable, on peut donc évaluer à partir des potentiels d'ionisation la variation d'énergie de résonance quand on passe du radical à l'ion. Halpern compare le potentiel d'ionisation de l'allyle à celui du radical méthyle, et pose :

$$\mathcal{R}^+ = \mathcal{R}^\cdot + I(CH_3^\cdot) - I(C_3H_5^\cdot)$$

Si l'on prend comme potentiel d'ionisation de l'allyle la valeur obtenue récemment par mesure directe ([7]) au lieu de celle utilisée par cet auteur, on trouve :

$$\mathcal{R}^+ = (24 + 229 - 188) = 65\ \text{kcal/mol}$$

en opposition avec les résultats de Franklin et Lumpkin. Cependant, on peut montrer que les deux évaluations ne diffèrent là encore que par la nature des molécules de référence : entre le potentiel d'apparition d'un ion M^+ qui provient de la rupture d'une liaison M-X, l'énergie de dissociation de cette liaison dans la molécule M-X et le potentiel d'ionisation de radical $M^\cdot$, il existe la relation générale ([14]) :

$$A(M^+) = D(M - X) + I(M^\cdot)$$

La différence des potentiels d'apparition des ions propyle et allyle, dont Franklin et Lumpkin se servent pour évaluer l'énergie de résonance du cation allyle :

$$R^+ = A(C_3H_7) - A(C_3H_5^+)$$
$$= D(C_3H_7 - Cl) - D(C_3H_5 - Cl) + I(C_3H_7^\cdot) - I(C_3H_5^\cdot)$$
$$= R^\cdot + I(C_3H_7^\cdot) - I(C_3H_5^\cdot)$$

revient donc à choisir les dérivés du propyle au lieu de ceux du méthyle comme corps de référence. Comme l'énergie d'une liaison C-X ne varie pas beaucoup dans une série donnée d'hydrocarbures saturés et reste toujours plus grande que dans leurs homologues éthyléniques, $R^\cdot$ est positif et peu différent de $\mathcal{R}^\cdot$. Par contre, le potentiel d'ionisation des radicaux saturés diminue beaucoup avec l'allongement de la chaîne et devient même inférieur à celui du radical allyle à partir du *n*-propyle ([15]) ; la différence des potentiels d'ionisation des deux radicaux apporte donc ici une contribution négative à l'énergie de résonance du cation allyle et l'on a :

$$R^+ < R^\cdot \quad \text{au lieu de} \quad \mathcal{R}^+ > \mathcal{R}^\cdot$$

Avec les données expérimentales de Franklin et Lumpkin, il se trouve que la différence $I(C_3H_7^\cdot) - I(C_3H_5^\cdot)$ compense exactement $R^\cdot$, si bien que R^+ est nul. Une détermination plus récente du potentiel d'apparition de l'ion allyle ([7]) conduit à une énergie R^+ de 9 kcal/mol, positive mais faible :

$$R^+ = A(C_3H_7^+) - A(C_3H_5^+) = (256 - 249)\ \text{kcal/mol}$$

en accord avec les valeurs des énergies de dissociation et des potentiels d'ionisation :

$$R^+ = (77,4 - 59,3) + (180 - 188) = 10 \text{ kcal/mol}$$

Pour expliquer l'abaissement du potentiel d'ionisation dans les homologues supérieurs du méthyle, on admet généralement que les possibilités d'hyperconjugaison entre l'orbitale π du groupement méthylène terminal et les pseudo-liaisons π formées par les liaisons CH des carbones voisins sont plus grandes dans le cation que dans le radical ([16]). Ce phénomène d'hyperconjugaison, qui ne peut évidemment pas se produire dans le méthyle lui-même, entraîne une délocalisation importante de la charge positive attribuée par la formule chimique au groupement CH_3 terminal de l'ion propyle. La quantité R^+ n'est donc pas comparable à l'énergie de résonance $\mathcal{R}^+$ évaluée à partir du méthyle, et ne peut être considérée comme une énergie de résonance au sens habituel du mot. Par contre, il existe un accord plutôt satisfaisant entre les énergies de résonance $\mathcal{R}^\cdot$ et $\mathcal{R}^+$ évaluées selon HALPERN et les valeurs théoriques que donne la méthode du champ moléculaire self-consistent pour le radical et l'ion allyle. Toutefois, cette concordance numérique est quelque peu heureuse, car la détermination de l'énergie associée à la formule à liaisons localisées introduit des hypothèses assez disparates, qui ne permettent sans doute pas une identification réelle des grandeurs théoriques et expérimentales.

Energies d'excitation.

En même temps que les orbitales nécessaires à la description de l'état fondamental, la méthode du champ moléculaire self-consistent fournit des orbitales supplémentaires non occupées dans l'état fondamental de la molécule, à l'aide desquelles on peut former un certain nombre d'états excités d'intérêt spectroscopique. Les trois orbitales libres φ_4, φ_5 et φ_6 du radical allyle donnent, en principe, l'énergie des différentes transitions N $\rightarrow$ V que les électrons π peuvent effectuer à partir de l'état fondamental. L'énergie de la transition correspondant au passage d'un électron de l'orbitale φ_i dans l'état fondamental du radical à une orbitale libre de même spin φ_j s'écrit :

$$E_{i \rightarrow j} = (e_j - e_i) - J_{ij} + K_{ij}$$

où J_{ij} et K_{ij} sont l'intégrale coulombienne et l'intégrale d'échange entre les orbitales *i* et *j*. On trouve :

$$E_{3 \rightarrow 5} = 8,196 \text{ e.v.}$$
$$E_{2 \rightarrow 4} = 8,454$$
$$E_{1 \rightarrow 5} = 10,370$$
$$E_{2 \rightarrow 6} = 10,70?$$

Ces valeurs sont comparables aux énergies d'excitation que l'on trouve pour les homologues à couches complètes du radical allyle : éthylène et butadiène ([9]). Les premières transitions N $\rightarrow$ V de l'allyle et des hydrocarbures éthyléniques devraient donc se situer dans la même région du spectre. Bien qu'un calcul de ce genre ne saurait conduire à des valeurs numériques en accord avec les données spectroscopiques ([18]), il semble bien que le caractère radicalaire de l'allyle ne se traduit effectivement pas par un déplacement bathochrome important du spectre d'absorption ([19]). Des conclusions assez différentes avaient été obtenues par CHALVET, qui traitait le radical allyle par la méthode des interactions de configuration en prenant comme point de départ les fonctions d'onde de la méthode des orbitales moléculaires classique ([20]), mais celles-ci ne se conservent pas quand on tient compte de la surestimation des intégrales monocentriques selon la méthode de MOFFITT ([18]).

2. Le biradical diallylène.

Le biradical diallylène est un exemple d'hydrocarbure non saturé contenant un nombre pair N d'électrons π qu'il est impossible de représenter par une formule chimique ordinaire à l'aide de liaisons alternativement doubles et simples (fig. 2).

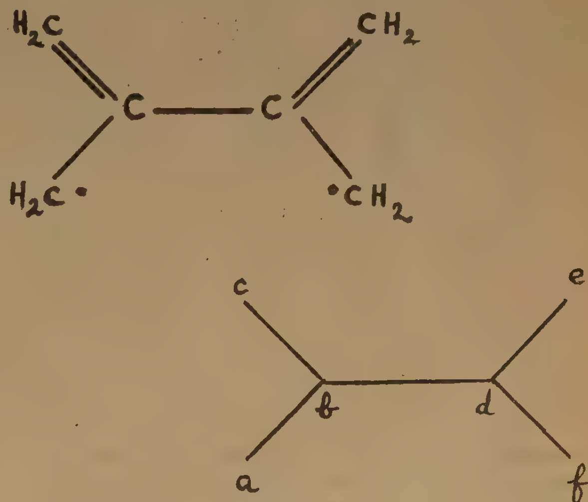


Fig. 2.

On attribue généralement aux composés de ce genre, presque tous hypothétiques, un caractère biradicalaire qui expliquerait l'échec de diverses tentatives de synthèse ([21]). La méthode des orbitales moléculaires classique donne une description de la structure électronique de telles molécules en accord avec cette interprétation : parmi les niveaux d'éner-

gie π d'un hydrocarbure alternant non représentable par une formule kékuléenne, on trouve un niveau non liant correspondant à autant d'orbitales moléculaires distinctes M qu'il existe d'électrons découplés dans la formule contenant le plus grand nombre possible de doubles liaisons ; comme chaque niveau de la méthode classique peut être occupé par deux électrons de spins opposés, il est facile de voir qu'après avoir rempli les niveaux d'énergie inférieurs, on ne dispose plus que de M électrons pour les M orbitales non liantes ; d'après la règle de HUND, l'état fondamental est constitué par l'état de plus haute multiplicité que l'on obtient en plaçant un électron sur chacune des orbitales non liantes du niveau M fois dégénéré, c'est-à-dire par un état triplet [22]. Mais on doit noter que ce résultat n'est pas complètement indépendant de la formulation chimique, car l'existence d'un niveau dégénéré dépend étroitement, sauf dans des cas de symétrie exceptionnels, des approximations particulières à la méthode classique pour l'évaluation des éléments de matrice de l'équation séculaire : absence d'interaction entre orbitales atomiques non immédiatement voisines sur le schéma chimique de la molécule, etc... Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'en vérifier la validité par la méthode du champ moléculaire self-consistent, qui n'introduit aucune hypothèse de cette sorte. Nous avons choisi le diallylène (tétraméthylène-éthylène) comme exemple de molécule à formule biradicalaire de préférence au triméthylène-éthylène, parce que ce dernier composé possède des éléments de symétrie qui ne laissent aucun doute sur l'exactitude des conclusions de la méthode classique. On peut espérer, en outre, que l'étude du diallylène fournisse des indications valables sur la structure électronique de certains biradicaux polybenzéniques connus, dont les atomes de carbone présentent une disposition géométrique analogue, tel l'hydrocarbure de SCHLENK [23].

Les orbitales moléculaires du diallylène.

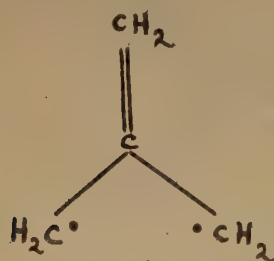
En raison de l'antisymétrie des orbitales atomiques de départ par rapport au plan de la molécule, les orbitales moléculaires φ_i des électrons π du diallylène appartiennent aux représentations suivantes du groupe de symétrie D_{2h} :

$$B_{1u} \quad \varphi_i = c_{ai}(\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + c_{bi}(\chi_b + \chi_d)$$
$$B_{3g} \quad \varphi_i = c_{ai}(\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + c_{bi}(\chi_b - \chi_d)$$
$$A_{1u} \quad \varphi_i = c_{ai}(\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$$
$$B_{2g} \quad \varphi_i = c_{ai}(\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$$

Comme le diallylène n'a que six électrons π, le choix des orbitales moléculaires devant représenter l'état fondamental de la molécule comporte une ambiguïté : il ne fait pas de doute que la fonction d'onde totale Ψ du système contient pour chaque valeur du spin α ou β une orbitale B_{1u} et une orbitale B_{3g}, mais il est impossible de dire si la troisième orbitale est du type A_{1u} ou B_{2g} car ces dernières diffèrent seulement par la valeur des intégrales d'interaction entre carbones lointains. On doit donc considérer comme état fondamental du diallylène l'état de moindre énergie qui correspond aux trois possibilités :

$$(B_{1u})^2 \; (B_{3g})^2 \; (A_{1u})^2$$
$$(B_{1u})^2 \; (B_{3g})^2 \; (B_{2g})^2$$
$$(B_{1u})^2 \; (B_{3g})^2 \; (A_{1u}) \; (B_{2g})$$

Les deux premières combinaisons décrivent un état à couches complètes, de symétrie résultante A_{1g}, la troisième correspond à une configuration à couches électroniques incomplètes, de symétrie B_{2u}, dans laquelle les deux orbitales A_{1u} et B_{2g} sont occupées chacune par un électron. D'après la théorie développée dans le premier article de cette série, les orbitales moléculaires associées aux électrons de la configuration incomplète dépendent du spin de l'électron considéré, et sont données par deux équations séculaires différentes, selon que les deux électrons des orbitales A_{1u} et B_{2g} sont supposés de spins contraires ou de même spin. Les orbitales moléculaires obtenues



Triméthylène-éthylène



Hydrocarbure de Schlenk

Fig. 3.

dans le cas d'électrons de spins contraires, permettent de former deux états distincts de spin total $\Sigma m_s = 0$; dans le cas d'électrons de même spin, elles représentent un état dégénéré, constitué par les composantes $\Sigma m_s = \pm 1$ de B_{2u}.

L'état fondamental du diallylène.

Comme la fonction d'onde d'un système d'électrons à couches complètes ou d'un système à couches incomplètes dont les électrons extérieurs ont des spins parallèles, peut s'exprimer sous la forme d'un déterminant unique Ψ, l'énergie des deux états A_{1g} et celle de l'état B_{2u} de spin total ± 1 correspond à la somme des énergies $(I_i + e_i)$ attachées à chaque orbitale occupée. Par contre, quand les électrons affectées aux orbitales extérieures A_{1u} et B_{2g} de la configuration incomplète B_{2u} sont de spins contraires, l'état du système n'est pas représentable par une seule fonction Ψ, mais par des fonctions de la forme :

$$\Omega_I = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II})$$

$$\Omega_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II})$$

où Ψ_I et Ψ_{II} sont les déterminants associés à chacune des répartitions possibles de spins $A_{1u}^{\alpha} B_{2g}^{\beta}$ et $B_{2g}^{\alpha} A_{1u}^{\beta}$. L'énergie des états Ω_I et Ω_{II} est alors :

$$E_I = \frac{Q + R}{1 + S} \qquad E_{II} = \frac{Q - R}{1 - S}$$

avec :

$$Q = \int \Psi_I^* \mathcal{H} \Psi_I d\tau = \int \Psi_{II}^* \mathcal{H} \Psi_{II} d\tau$$

$$R = \int \Psi_I^* \mathcal{H} \Psi_{II} d\tau$$

$$S = \int \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau$$

TABLEAU II

Orbitales moléculaires	Energies (*) e_i	Energies (*) I_i	Symétrie	Spin
a) Configuration $(B_{1u})^2 (B_{3g})^2 (B_{2g})^2$.				
φ_1, φ_2 : $0{,}2238 (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + 0{,}4524 (\chi_b + \chi_d)$	— 3,029	— 42,456	B_{1u}	αβ
φ_3, φ_4 : $0{,}3288 (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + 0{,}4448 (\chi_b - \chi_d)$	0,878	— 37,201	B_{3g}	αβ
φ_5, φ_6 : $0{,}5069 (\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$	5,684	— 30,174	B_{2g}	αβ
φ_7, φ_8 : $0{,}5167 (\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$	10,378	— 29,881	A_{1u}	αβ
φ_9, φ_{10} : $0{,}4754 (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) - 0{,}5072 (\chi_b + \chi_d)$	14,849	— 30,690	B_{1u}	αβ
$\varphi_{11}, \varphi_{12}$: $0{,}4234 (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) - 0{,}7845 (\chi_b - \chi_d)$	18,902	— 30,474	B_{3g}	αβ
Energie : $1/2 \sum_{i=1}^{6} (I_i + e_i) = 6 W_{2p} - 106{,}298$ e.v.				
Charges : $q_a = 0{,}9617$ $q_b = 1{,}0766$.				
b) Configuration $(B_{1u})^2 (B_{3g})^2 (A_{1u})^2$.				
φ_1, φ_2 : $0{,}2095 (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + 0{,}4674 (\chi_b + \chi_d)$	— 2,805	— 42,751	B_{1u}	αβ
φ_3, φ_4 : $0{,}3383 (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + 0{,}4271 (\chi_b - \chi_d)$	0,571	— 36,988	B_{3g}	αβ
φ_5, φ_6 : $0{,}5167 (\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$	5,903	— 29,881	A_{1u}	αβ
φ_7, φ_8 : $0{,}5069 (\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$	10,249	— 30,174	B_{2g}	αβ
φ_9, φ_{10} : $0{,}4818 (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) - 0{,}4934 (\chi_b + \chi_d)$	15,112	— 30,396	B_{1u}	αβ
$\varphi_{11}, \varphi_{12}$: $0{,}4159 (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) - 0{,}7943 (\chi_b - \chi_d)$	18,740	— 30,687	B_{3g}	αβ
Energie : $1/2 \sum_{i=1}^{6} (I_i + e_i) = 6 W_{2p} - 105{,}950$ e.v.				
Charges : $q_a = 0{,}9583$ $q_b = 1{,}0834$.				

(*) Energies en e.v. à W_{2p} près.

TABLEAU III

Orbitales moléculaires	Energies (*) e_I	Energies (*) I_I	Symétrie	Spin
Configuration B_{2u} $\Sigma m_S = 0$.				
$\varphi_1 = 0{,}2217\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + 0{,}4547\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	— 3,055	— 42,502	B_{1u}	α
$\varphi_2 = 0{,}2116\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + 0{,}4652\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	— 2,773	— 42,710	B_{1u}	β
$\varphi_3 = 0{,}3268\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + 0{,}4485\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	0,885	— 37,246	B_{3g}	α
$\varphi_4 = 0{,}3402\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + 0{,}4233\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	0,563	— 36,943	B_{3g}	β
$\varphi_5 = 0{,}5069\ (\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$	5,743	— 30,174	B_{2g}	α
$\varphi_6 = 0{,}5167\ (\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$	5,846	— 29,881	A_{1u}	β
$\varphi_7 = 0{,}5167\ (\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$	10,435	— 29,881	A_{1u}	α
$\varphi_8 = 0{,}5069\ (\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$	10,912	— 30,174	B_{2g}	β
$\varphi_9 = 0{,}4764\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) - 0{,}5051\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	14,875	— 30,645	B_{1u}	α
$\varphi_{10} = 0{,}4809\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) - 0{,}4954\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	15,082	— 30,437	B_{1u}	β
$\varphi_{11} = 0{,}4249\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) - 0{,}7824\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	18,897	— 30,430	B_{3g}	α
$\varphi_{12} = 0{,}4143\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) - 0{,}7963\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	18,746	— 30,733	B_{3g}	β

Energies: $Q = 1/2\ [\sum_{i=1}^{\alpha} + 6 \sum_{i=2}^{6\beta} (I + e)] = 6\ W_{2p} - 106{,}123$ e.v.

$R = 3{,}508$ e.v.
$S = 0$

Charges : $q_a = 0{,}9600$ $q_b = 1{,}0800$.

TABLEAU IV

Orbitales moléculaires	Energies (*) e_I	Energies (*) I_I	Symétrie	Spin
Configuration B_{2u} $\Sigma m_S = \pm 1$				
$\varphi_1 = 0{,}3556\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + 0{,}2803\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	— 3,239	— 38,499	B_{1u}	α
$\varphi_2 = 0{,}1005\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) + 0{,}5629\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	— 3,997	— 44,174	B_{1u}	β
$\varphi_3 = 0{,}4275\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + 0{,}2258\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	— 1,510	— 34,404	B_{3g}	α
$\varphi_4 = 0{,}1856\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) + 0{,}6609\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	0,926	— 39,279	B_{3g}	β
$\varphi_5 = 0{,}5069\ (\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$	0,719	— 30,174	B_{2g}	α
$\varphi_6 = 0{,}5069\ (\chi_a - \chi_c - \chi_e + \chi_f)$	15,171	— 30,174	B_{2g}	β
$\varphi_7 = 0{,}5167\ (\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$	0,889	— 29,881	A_{1u}	α
$\varphi_8 = 0{,}5167\ (\chi_a - \chi_c + \chi_e - \chi_f)$	15,465	— 29,881	A_{1u}	β
$\varphi_9 = 0{,}3868\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) - 0{,}6191\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	14,229	— 34,647	B_{1u}	α
$\varphi_{10} = 0{,}5157\ (\chi_a + \chi_c + \chi_e + \chi_f) - 0{,}3808\ (\chi_b + \chi_d)$ ..	17,528	— 28,973	B_{1u}	β
$\varphi_{11} = 0{,}3234\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) - 0{,}8731\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	19,757	— 33,272	B_{3g}	α
$\varphi_{12} = 0{,}5029\ (\chi_a + \chi_c - \chi_e - \chi_f) - 0{,}6135\ (\chi_b - \chi_d)$ ..	19,372	— 28,397	B_{3g}	β

Energie : $1/2\ [\sum_{i=1}^{7\alpha} + \sum_{i=2}^{4\beta} (I + e)] = 6\ W_{2p} - 111{,}311$ e.v.

Charges : $q_a = 0{,}9695$ $q_b = 1{,}0610$

Les valeurs de toutes ces quantités sont indiquées dans les tableaux précédents :

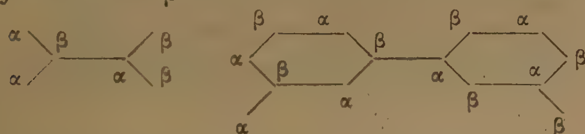
$$A_{1g} \left\{ \begin{array}{l} (B_{1u})^2\ (B_{3g})^2\ (B_{2g})^2\ E = 6\ W_{2p} - 106{,}30 \text{ e.v.} \\ (B_{1u})^2\ (B_{3g})^2\ (A_{1u})^2\ E = 6\ W_{2p} - 105{,}95 \text{ e.v.} \end{array} \right.$$

$$B_{2u} \left\{ \begin{array}{l} \Sigma\, m_s = 0 \left\{ \begin{array}{l} E_I = 6\ W_{2p} - 102{,}61 \text{ e.v.} \\ E_{II} - 6\ W_{2p} - 109{,}63 \text{ e.v.} \end{array} \right. \\ \Sigma\, m_s = \pm 1\ E = 6\ W_{2p} - 111{,}31 \text{ e.v.} \end{array} \right.$$

On voit que l'énergie électronique totale E est minimum pour la configuration à couches incomplètes B_{2u}. Selon la méthode du champ moléculaire self-consistent, les deux orbitales extérieures du diallylène A_{1u} et B_{2g} sont occupées simultanément par deux électrons de spins parallèles dans l'état fondamental de la molécule. Ce résultat, en accord avec la structure électronique que l'on attribue généralement aux biradicaux, confirme et précise

les indications de la méthode des orbitales moléculaires classique. Les seules différences que l'on puisse observer avec la méthode classique sont la non-dégénérescence des orbitales extérieures A_{1u} et B_{2g} et la séparation en deux des composantes du triplet $^3B_{2u}$ formant l'état fondamental. La méthode du champ moléculaire self-consistent fait donc disparaître la dégénérescence accidentelle des orbitales moléculaires associées par la méthode classique au niveau non liant d'un composé ne possédant pas de formule kékuléenne, sans en modifier le caractère radicalaire. Quant à la séparation des composantes de spin total 0 et $\pm$ 1, elle est provoquée par la distorsion des termes d'échange relatifs aux deux groupes d'électrons α et β, dont la méthode classique ne tient aucun compte.

Il est intéressant de rappeler ici que la structure électronique du diallylène fait l'objet d'un désaccord entre la méthode des orbitales moléculaires et la méthode de la mésomérie ([24]) ou celle des états de spin ([25]). D'après ces deux dernières méthodes, qui sont complètement équivalentes, l'état fondamental du diallylène serait un singulet, et il a même été suggéré ([25]) que cette propriété s'étend à tous les hydrocarbures pour lesquels on peut écrire un « état de spin alternant » présentant le même nombre de symboles α et β :



Les résultats de la méthode du champ moléculaire self-consistent montrent que le désaccord n'est pas dû aux approximations de la méthode classique pour l'évaluation des éléments d'interaction électronique. Pour effectuer une étude complète de ce problème, il conviendrait d'introduire l'interaction de configuration dans la méthode des orbitales moléculaires et d'éliminer les éléments empiriques de la méthode de la mésomérie ou des états de spin, de façon à avoir des fonctions d'onde réellement comparables. Quoi qu'il en soit, la généralisation des prévisions de la méthode des états de spin indiquée précédemment semble apparemment peu compatible avec les propriétés de biradicaux connus, tel l'hydrocarbure de SCHLENK.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. BERTHIER. — *J. Chimie phys.*, 1954, **51**, 363.
(2) M. GOEPPERT-MAYER et A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(3) H. J. KOPINECK. — *Zeitsch. f. Naturf.*, 1950, **5 a**, 426.
M. KOTANI, E. ISHIGURO, K. HIJIKATA, T. NAKAMURA et A. AMEMIYA. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1953, **8**, 463.
G. BERTHIER. — *J. Chimie phys.*, 1953, **50**, 194.
(4) A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 984.
(5) G. G. HALL et J. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 155.
C. C. J. ROOTHAAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
(6) M. G. EVANS et M. SZWARC. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1322.
(7) F. P. LOSSING, K. U. INGOLD et I. H. S. HENDERSON. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 621, 1489.
(8) R. S. MULLIKEN. — *J. Chimie phys.*, 1949, **46**, 497.
(9) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(10) Cf. J. SERRE. — *J. Chimie phys.*, 1954, **51**, 568.
(11) R. S. MULLIKEN et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1271.
(12) J. L. FRANKLIN et H. E. LUMPKIN. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1073 ; 1952, **20**, 745.
(13) J. HALPERN. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 744.
(14) Cf. D. P. STEVENSON. — *Disc. Far. Soc.*, 1951, **10**, 35.
(15) Cf. W. C. PRICE. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 257.
D. P. STEVENSON. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 867.
(16) W. C. PRICE. — *Loc. cit.*
(17) Cf. réf. 11.
(18) W. MOFFITT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A 218**, 486.
(19) G. PORTER et F. J. WRIGHT. — Cités par MOFFITT, réf. 18.
(20) O. CHALVET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2369.
O. CHALVET et R. DAUDEL. — *J. Chimie phys.*, 1952, **49**, 629.
(21) E. CLAR. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, allg. Teil, § VIII, Springer, Berlin, 1952.
E. CLAR et D. G. STEWART. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2667.
(22) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 265.
(23) Cf. B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les Théories électroniques de la Chimie Organique*, chap. V, Masson, Paris, 1952.
(24) F. SEEL. — *Zeitsch. f. Naturf.*, 1948, **3 a**, 180.
(25) C. VROELANT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2072.

ETUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE QUELQUES SUBSTANCES BIOLOGIQUES

par MONIQUE REY-DHAUSSY
(Laboratoire de Biologie Cellulaire, Faculté des Sciences de Paris)

Manuscrit reçu le 6-1-55

Parmi les études qui permettent de jeter quelques lumières sur la structure des solutions colloïdales qui sont à la base même de la matière vivante, la connaissance précise des propriétés électriques de ces solutions est d'un intérêt tout particulier. La stabilité, les propriétés thixotropiques ou électrophorétiques dépendent en effet de façon étroite, des charges électriques portées par les macromolécules en solution dans les liquides biologiques ; diverses méthodes permettent de connaître la valeur, le signe, la répartition et la mobilité de ces charges ; l'analyse de la conduction électrique des liquides colloïdaux en courant alternatif est l'une des méthodes qui permettent le mieux de repérer la position des charges particulaires. La théorie a dû admettre que les molécules portant des dipôles électriques qui vibrent de façon synchrone avec le courant alternatif inducteur cessent de suivre les alternances du champ au-delà d'une certaine fréquence critique en général très haute. L'apparition de cette inertie moléculaire est à la source de calculs fort complexes qui ont permis de connaître le poids et la forme moléculaire des macromolécules.

Cette méthode dont l'application est féconde pour les solutions homogènes faiblement conductrices, s'est trouvée difficilement applicable au cas des liquides biologiques circulant comme le sang, qui sont, dans l'ensemble, fortement salins. La diminution considérable de conductivité apportée par la congélation brutale des milieux à étudier ainsi que la possibilité de substituer à l'inertie moléculaire vraie une inertie particulière provenant de la friction de la molécule dans un réseau cristallin, ont été à la base de ce travail expérimental. Les valeurs relativement faibles des fréquences de rupture dues à l'inertie de friction, nous ont permis d'opérer en basse fréquence dans de bonnes conditions de précision.

Notre étude s'est portée sur deux substances fort différentes, mais jouant un rôle important dans la matière vivante : le plasma sanguin hépariné provenant du sang de la veine jugulaire de cheval et le désoxyribonucléate de sodium hautement polymérisé en solution dans l'eau bidistillée.

I. MATÉRIEL ET TECHNIQUE DE MESURE

1. Principe théorique.

Pour connaître la constante diélectrique ε, il suffit de mesurer la capacité Γ d'un condensateur dont les armatures métalliques sont séparées par le diélectrique à étudier. Une cellule d'étude de forme spéciale a servi de condensateur de mesure. La capacité est déterminée par une méthode de zéro utilisant un pont de WIEN alimenté en courant alternatif de basse fréquence.

2. L'appareil de mesure.

Notre appareil comporte un générateur basse fréquence d'une part, et un pont de mesure avec son appareil de zéro d'autre part.

Le générateur basse fréquence utilisé fonctionne à la fréquence de 1 kilocycle et sous une tension variant de 2 à 5 volts.

Le pont de mesure proprement dit est un pont de WHEATSTONE modifié ; il comporte quatre branches $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$, $\delta\alpha$ et sur la diagonale $\beta\delta$ se trouve l'appareil de zéro (fig. 1).

La branche $\alpha\beta$ comporte une résistance variable R formée par un potentiomètre hélicoïdal de haute précision et dépourvu de self.

La branche $\alpha\delta$ comporte des résistances étalon R_0 qui peuvent varier de 100 à 100.000 ohms, cette variation étant fonction du rapport des impédances des branches $\beta\gamma$ et $\gamma\delta$.

Sur la branche $\beta\gamma$ se trouvent deux condensateurs étalon de capacités C égales respectivement à 1.000 et 100.000 picofarads, ainsi qu'une résistance variable r placée en parallèle.

Sur la branche $\gamma\delta$ est intercalée la cellule qui contient le liquide à étudier et dont on mesure la capacité Γ et l'impédance résistive ρ.

On cherche à déterminer R telle qu'il ne passe aucun courant dans l'appareil de zéro ; l'équilibre du pont étant ainsi réalisé, on peut écrire :

$$\Gamma = C \frac{R}{R_0} \quad \text{et} \quad \rho = r \frac{R_0}{R}$$

Dans le montage réalisé, nous avons utilisé comme appareil de zéro un oscillographe cathodique de type normal. Les plaques hozizontales reçoivent la tension fixe qui sort du générateur basse fréquence et les plaques verticales, la tension variable sortant du pont entre les points β et δ ; cette tension variable s'annule lorsque l'équilibre du pont est réalisé. Toutefois l'oscillographe que nous utilisons étant à entrée dissymétrique, nous avons été amenés à interposer entre le pont et l'entrée de l'oscillographe un transformateur « de pont » Tr.

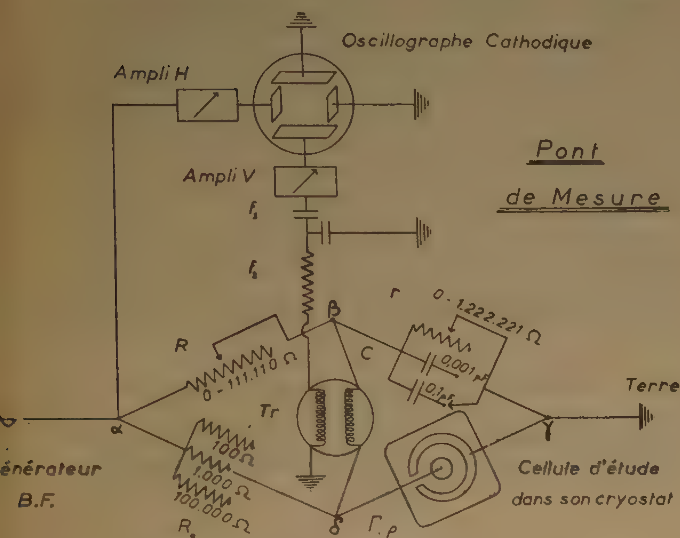


Fig. 1.

Sur l'écran fluorescent du tube cathodique, nous obtenons diverses figures (fig. 2) :

I. une ellipse large dont le grand axe est oblique par rapport à la direction horizontale de l'écran. Les tensions sont alors composées avec une différence de phase ;



Fig. 2. — Figures observées sur l'écran de l'oscillographe cathodique.

II. une ellipse très aplatie suivant son grand axe qui est toujours oblique ; il y a alors une certaine compensation de phase obtenue avec le potentiomètre *r*, mais le pont n'est pas équilibré ;

III. une ellipse aplatie suivant son grand axe parfaitement horizontal ; la tension verticale est alors nulle, la compensation de phase est réalisée et la composition des deux tensions tend à donner une droite horizontale. En réalité, par suite du montage particulier de pont, on obtient l'harmonique 2, ce qui donne une figure en forme de huit très aplati.

3. Description de la cellule de mesure (fig. 3).

Les armatures du condensateur sont formées d'une part par un cylindre central plein, et, d'autre part, par un cylindre creux, les surfaces en regard étant polies et chromées ; ces deux cylindres sont fixés et centrés sur un socle en bakélite et limitent entre eux un entrefer de 1 mm dans lequel est placé le diélectrique à étudier.

La capacité Γ_0 de la cellule vide est de 100 µµ F, déduction faite de la capacité nuisible de 50 µµ F due au montage.

Mode opératoire.

Par suite de la forte proportion de sels ionisés en solution, la conductivité des liquides étudiés est très grande et rend les mesures diélectriques difficiles. Pour le diminuer, nous faisons subir au liquide un refroidissement intense qui a pour but de ralentir considérablement les mouvements des ions emprisonnés dans le réseau de glace.

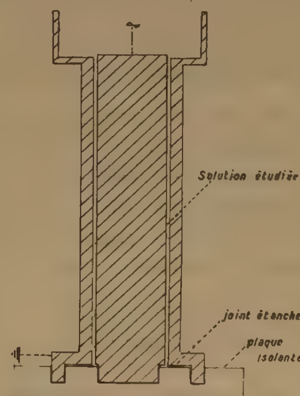


Fig. 3.

Nous avons réalisé un cryostat bien isolé, formé d'un Bécher de 2 litres en pyrex environné et couvert par de la laine de verre. Nous remplissons environ la moitié du cryostat avec un mélange réfrigérant composé d'alcool absolu et de neige carbonique, la température stabilisée du bain est voisine de — 70° C. Nous immergeons alors la cellule de mesure ; la

congélation du liquide entre les deux armatures métalliques est instantanée et la cellule de mesure se trouve à la température du bain, c'est-à-dire — 65° C environ, en quelques minutes. Dès que cette température est stable, nous exécutons les mesures avec le pont, en laissant progressivement remonter la température du bain jusqu'à — 10° C ; nous avons utilisé dans ces mesures un thermomètre de grande précision et nous avons fait les mesures de capacité de 2°5 en 2°5 C.

II. ANALYSE EXPÉRIMENTALE THERMODIÉLECTRIQUE DU PLASMA SANGUIN

Avant d'effectuer l'analyse thermodiélectrique du plasma hépariné, nous avons cherché à faire la même étude sur des solutions moins complexes, en particulier l'eau bidistillée et une solution isotonique à 9 pour 1.000 de chlorure de sodium ; les résultats relatifs à ces deux solutions servent de base à l'étude du plasma.

1. Technique.

Pour chaque solution, nous avons réalisé six analyses thermodiélectriques successives. L'immersion de la cellule de mesure dans le bain refroidi à — 65° C est très brutale pour faciliter une cristallisation rapide. La température de l'ensemble du cryostat étant stabilisée à — 60° C, nous avons commencé les mesures à — 55° C et fait des pointés de 2°5 C en 2°5 C.

2. Résultats expérimentaux et interprétation.

Les expériences ont été conduites avec une résistance de comparaison R_0 = 1.000 ohms, et un condensateur étalon C = 0.001 μF.

Les courbes ont été tracées à partir des valeurs moyennes calculées de la constante diélectrique ε et de l'impédance résistive ρ (fig. 4 et 5).

A. *Eau distillée.* — Nous constatons un faible accroissement de la constante diélectrique alors que l'impédance résistive décroît de façon sensiblement linéaire. Ceci nous amène à penser que les dipôles moléculaires gardent dans le réseau hexagonal de glace, une certaine liberté d'orientation : les molécules d'eau vibreraient autour d'une position fixe et ces mouvements s'accentueraient avec l'augmentation de température.

B. *Solution isotonique de chlorure de sodium.* — La constante diélectrique accuse une variation très importante avec la température. Il est vraisemblable que la présence d'ions Cl^- et Na^+ modifie la répartition des forces électriques à l'intérieur du réseau de glace ; en outre, la faible taille de ces ions leur permet d'acquérir une liberté de rotation importante pour une température assez basse. En effet, nous constatons qu'après un comportement analogue à celui de l'eau bidistillée de — 60° C à — 50° C, la constante diélectrique augmente très rapidement en même temps que l'impédance résistive diminue, indiquant ainsi un accroissement rapide des vibrations ioniques.

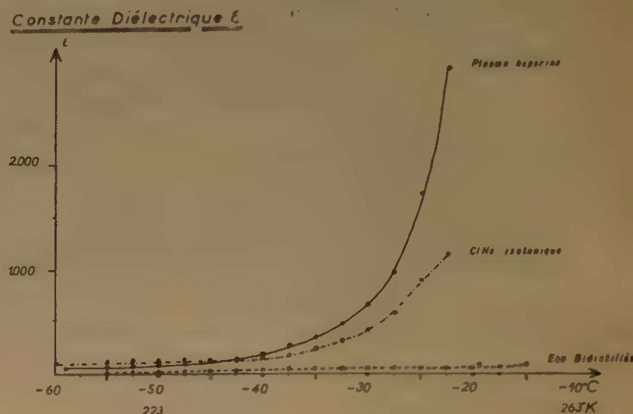


Fig. 4. — Variation en fonction de la température de la constante diélectrique à 1.000 c/s

1. de l'eau bidistillée ;
2. d'une solution isotonique de chlorure de sodium ;
3. du plasma sanguin hépariné.

C. *Plasma sanguin hépariné.* — Si la courbe des variations de l'impédance résistive du plasma en fonction de la température est très semblable dans son ensemble à celle obtenue pour la solution iso-

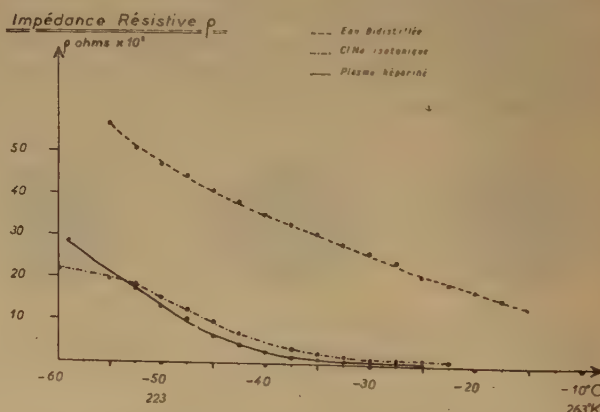


Fig. 5. — Variation en fonction de la température de l'impédance résistive

1. de l'eau bidistillée ;
2. d'une solution isotonique de chlorure de sodium ;
3. du plasma sanguin hépariné.

tonique de chlorure de sodium, la constante diélectrique par contre s'accroît de façon considérable quand la température augmente puisque pour — 22°5 C, elle atteint déjà le double de la constante diélectrique du chlorure de sodium. Cette augmentation brutale nous indique que pour les températures comprises entre — 50° C et 0° C, il se produit à l'intérieur de la solution un déblocage progressif des molécules ; étant donnée la grosseur des molécules des protéines plasmatiques, nous avons été amenés à penser que bien avant qu'il se produise une libération même partielle des mouvements de rotation des macromolécules dans leur ensemble, les groupes ioniques intra-moléculaires jouissent d'une liberté individuelle suffisante pour donner lieu à autant de dipôles jouant indépendamment. Ce ne serait alors que pour une température plus élevée qu'il apparaîtrait avec la récupération des mouvements de rotation de la macromolécule toute entière une coordination des vibrations de ses dipôles constitutifs.

Les résultats actuels ne fournissent qu'une courbe intégratrice de variations des différentes catégories moléculaires renfermées dans le plasma, qui seront étudiées isolément par la suite.

III. RÉSULTATS OBTENUS DANS L'ÉTUDE EFFECTUÉE SUR L'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE

L'acide désoxyribonucléique a été obtenu par une extraction à partir de thymus de veau. Nous avons suivi, pour l'obtention du sel de sodium de l'acide désoxyribonucléique, deux méthodes : tout d'abord l'isolement de la thymonucléoprotéine a été effectué selon la technique de GULLAND, JORDAN et THRELLFALL (1) qui permet d'opérer à un pH constant et égal à 7 ; puis le désoxyribonucléate de sodium a été séparé de la thymonucléoprotéine suivant la méthode de SEVAG, LACKMAN et SMOLENS (2). Cette extraction a donné un produit solide fibreux blanc dont le coefficient d'hydratation est de 147 %. Les solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium possèdent un caractère hautement structural qui est dû aux multiples interactions des macromolécules. Dans le but d'élucider la nature de ces interactions et, par suite, d'étudier les formes moléculaires de l'acide désoxyribonucléique en solution, POUYET, SCHEIBLING et SCHWANDER (3) ont fait une étude sur les variations de l'absorption dans l'ultra-violet des solutions de désoxyribonucléate de sodium en fonction de leurs concentrations dans la bande d'absorption maximum à 260 mμ ; ils ont ainsi montré que pour une concentration de 0,003 g pour 100 cm³, il existe une discontinuité dans l'absorption qui ne suit donc plus la loi de BEER-LAMBERT. Nous avons repris cette étude dans des expériences préliminaires.

1. Expériences préliminaires.

A. *Technique.* — A partir d'une solution aqueuse de désoxyribonucléate de sodium, exempte de sels neutres, nous avons effectué des dilutions successives correspondant à des concentrations allant de 0,00845 à 0,00027 g pour 100 cm³.

Immédiatement après chaque dilution, on fait une mesure de transmission et de densité optique à 260 mμ au spectrophotomètre UNICAM ; la solution est placée dans une cellule de quartz et on utilise comme liquide de référence l'eau distillée.

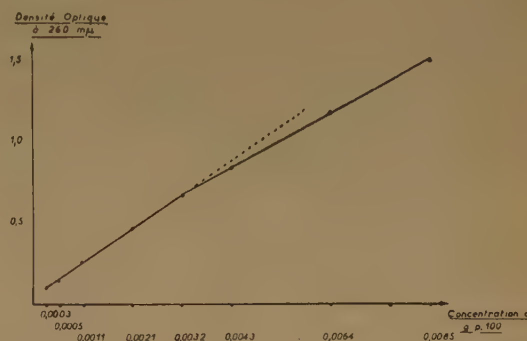


Fig. 6. — Variation de la densité optique à 260 mμ de solutions de désoxyribonucléate de sodium dans l'eau bidistillée en fonction de la concentration

B. *Résultats expérimentaux.* — La courbe correspondant aux mesures montre une discontinuité pour une concentration de 0,0033 g pour 100 cm³ ; ce résultat est donc en plein accord avec celui obtenu par POUYET, SCHEIBLING et SCHWANDER.

Ce phénomène semble pouvoir être interprété comme un changement d'état physique dans les solutions d'acide désoxyribonucléique à cette concentration.

En vue d'étudier la nature de ce changement d'état, nous avons pensé à faire des mesures de constante diélectrique de solutions de désoxyribonucléate de sodium dans la même gamme de concentrations.

2. Résultats apportés par les mesures de constante diélectrique en fonction de la concentration.

A. *Technique.* — Nous avons effectué, à partir d'une solution mère à 0,2 pour 100 cm³, des dilutions successives de 1/16 à 1/64 ; l'opération a été menée à

une température constante en immergeant la cellule de mesure dans un bain à 17° C. Pour chaque concentration, nous attendons 15 minutes avant de faire la mesure pour que l'ensemble du diélectrique liquide soit à une température homogène.

B. *Résultats expérimentaux.* — L'équilibre du pont a été obtenu en utilisant une résistance de comparaison $R_0 = 1.000$ ohms et un condensateur étalon $C = 0{,}1$ µF.

La courbe de variations de la constante diélectrique ε en fonction de la concentration des solutions de désoxyribonucléate de sodium accuse une rupture de pente pour une concentration de 0,00345 g p. 100 cm³ (fig. 7).

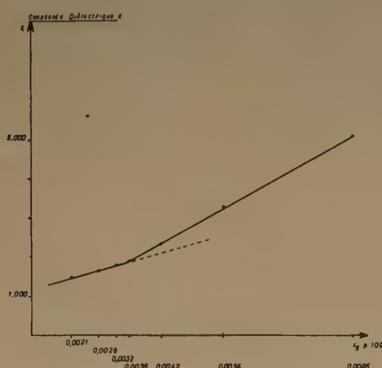


Fig. 7. — Variation de la constante diélectrique de solutions de désoxyribonucléate de sodium dans l'eau bidistillée en fonction de la concentration.

La concordance des deux résultats nous a amené à penser que dans les solutions très diluées d'acide désoxyribonucléique, il existe une zone assez étroite de concentrations autour de 0,003 g p .100 cm³ pour laquelle il y a une discontinuité dans les propriétés physiques de ces solutions.

C. *Essai d'interprétation de ces phénomènes.* — De nombreux travaux effectués sur les solutions d'acide désoxyribonucléique ont permis de tirer des conclusions importantes sur la forme de la molécule en solution. La viscosité anormalement haute des solutions de désoxyribonucléate de sodium, la constante de sédimentation très élevée et un front de diffusion asymétrique, ont amené à interpréter ces solutions comme un milieu contenant des agrégats macromoléculaires très asymétriques, soumis à de nombreuses interactions électriques et possédant ainsi un caractère hautement structural [Rey (4)].

C'est à la lueur de ces connaissances que nous avons essayé d'interpréter nos résultats expérimentaux. Nous supposons qu'à partir d'une concentration de 0,003 g p. 100 cm³, la discontinuité observée correspond à un début d'agrégation moléculaire. En effet, à l'intérieur d'une solution, les ions désoxyribonucléiques se repoussent par forces électrostatiques ; lorsque leurs distances mutuelles tombent dans le domaine d'action des forces de van der-Waals, celles-ci permettent alors l'immobilisation des molécules pendant un temps suffisamment long pour que s'établissent des ponts hydrogène aboutissant à la formation de micelles plus grosses.

A partir de cette hypothèse, nous avons tenté de déduire, par le calcul, la longueur des molécules d'acide désoxyribonucléique. En supposant, en effet, que les mouvements de rotation des molécules prédominent sur les mouvements de translation, on peut considérer, en première approximation, que la molécule d'acide désoxyribonucléique a pour enveloppe une certaine sphère de rotation. Le phénomène d'agrégation ne se produirait alors que lorsque ces sphères sont suffisamment nombreuses pour être tangentes.

Soit τ la concentration de la solution $= \tau$g dans 100 cm³, v le volume d'une molécule, N le nombre d'Avogadro. La masse moléculaire M s'exprime par la relation :

$$M = \frac{\tau v N}{100}$$

Si R est le rayon de la sphère de rotation :

$$v = \frac{4}{3} \pi R^3$$

d'où :

$$M = \frac{\tau N}{100} \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

Mais le volume occupé par le sphères tangentes n'est pas le volume total ; il existe entre les sphères un volume nuisible qui correspond mathématiquement à 11 % du volume total.

L'expression de la masse moléculaire devient alors :

$$M = \frac{\tau N}{89} \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

d'où l'on tire :

$$\boxed{R^3 = \frac{257 \ M}{4 \ \pi \ \tau N}}$$

Application numérique.

La concentration de discontinuité est $= 0{,}0033$ g pour cent. Elle semble varier fort peu avec le poids moléculaire puisque des mesures faites sur des échantillons différents comme celles de Pouyet, Schei-

BLING et SCHWANDER et les nôtres, ont permis d'aboutir à des valeurs pratiquement identiques.

Pour effectuer le calcul, nous prendrons comme poids moléculaire de notre échantillon de désoxyribonucléate de sodium le chiffre de 4.10^6, $M = 4.10^6$, ce qui donne $2\ R = 6.900$ Å.

Cette valeur de la longueur de la molécule est voisine de celles que d'autres auteurs ont trouvé par des méthodes différentes : par la biréfringence d'écoulement, SCHWANDER et CERF (5) obtiennent 8.000 Å ; par l'étude de diffusion de la lumière DOTY (6) trouve 6.400 Å pour $M = 4{,}0 \times 10^6$ et ROWEN (7) trouve 6.500 Å pour $M = 4{,}51 \times 10^6$.

L'hypothèse que nous avons émise sur le mécanisme supposé de discontinuité physique dans les solutions très diluées de désoxyribonucléate de sodium, nous a conduit à faire une analyse thermodiélectrique de ces solutions.

3. Etude thermodiélectrique.

A. *Technique.* — Nous avons congelé rapidement des solutions de désoxyribonucléate de sodium à — 35° C et nous avons suivi les variations du facteur de perte : tg δ, en fonction de la température croissant régulièrement.

Cette étude a été faite pour deux solutions à des concentrations encadrant la valeur critique de 0,0034 g pour 100 cm³. En partant d'une température de — 35° C, nous avons laissé remonter lentement la température en faisant de 2°5 C en 2°5 C deux pointés : le premier à une fréquence de 100 c/s, le second à 1.000 c/s.

Deux séries d'expériences ont donc été menées ; l'une pour une concentration de 0,0056 g pour 100 cm³, l'autre pour une concentration de 0,028 g pour 100 cm³.

Le facteur de perte tgδ a été calculé à partir de la formule :

$$\text{tg}\ \delta = \frac{1}{\Gamma \rho \omega}$$

où Γ représente la capacité de la cellule contenant la solution à étudier, ρ son impédance résistive, $\omega = 2\pi N$ (N étant suivant le cas égal à 100 c/s ou à 1.000 c/s).

B. *Résultats expérimentaux et interprétation.* — L'analyse des deux courbes obtenues pour chaque solution (fig. 8) nous a permis de procéder à deux constatations différentes :

1. à 100 c/s, les pertes diélectriques sont sensiblement égales pour les deux concentrations. Ceci confirme ce que nous avions pensé : les molécules ou les macromolécules ne sont pas gênées pour suivre les alternances peu rapides du champ ; les pertes diélectriques sont faibles et varient peu avec la température ;

2. à 1.000 c/s, les pertes diélectriques sont plus élevées pour la concentration la plus forte, c'est-à-dire 0,0056 g pour 100 cm³, et diminuent quand la température augmente ; nous voyons d'autre part, que les deux droites représentatives des résultats ont la même pente : ceci nous montre que la liberté de rotation des molécules s'accroît avec la température, ce que nous avons déjà reconnu dans les expériences précédentes.

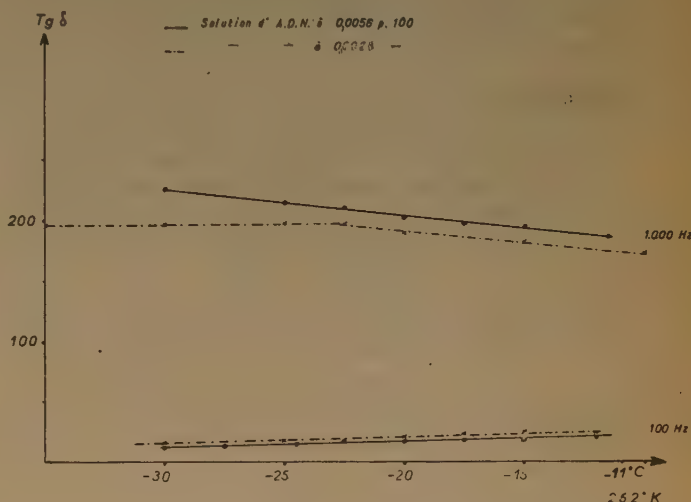


Fig. 8. — Variation à 1.000 herzs et à 100 herzs en fonction de la température du facteur de perte de solutions de désoxyribonucléate de sodium dans l'eau bidistillée à 0,0056 g pour 100 cm³ et à 0,0028 g pour 100 cm³.

Nous notons également des différences importantes:

— pour la concentration 0,0056 g pour 100 cm³, les pertes diélectriques sont notablement plus élevées que pour 0,0028 g pour 100 cm³ Ceci confirmerait le fait que la solution la plus concentrée contiendrait des agrégats moléculaires qui, par friction dans le réseau de glace, n'auraient pas la même liberté de rotation que les molécules libres ;

— pour la concentration 0,0028 g pour 100 cm³, la courbe de variation présente une rupture de pente pour une température voisine de — 23° C; cette discontinuité correspondrait peut-être à une certaine récupération des mouvements de rotation des molécules.

C. *Discussion.* — Les différentes expériences réalisées sur les solutions très diluées de désoxyribonucléate de sodium, nous font penser que pour une

zone de concentration voisine de 0,003 g pour 100 cm^3, il se produit une discontinuité dans leurs propriétés physiques. Il est logique de penser que, à partir de cette concentration, les molécules d'acide désoxyribonucléique possèdent la propriété de s'agglomérer suivant un processus d'agrégation labile et aisément réversible. Dès lors, la solution est formée d'agrégats macromoléculaires, asymétriques dans leur ensemble, qui, par répulsion électrostatique, confèrent leur rigidité et leurs propriétés très particulières aux solutions de désoxyribonucléate de sodium. Il reste cependant possible de parler de poids moléculaire, car l'association se ferait de préférence par association transversale ou longitudinale, mais différerait sensiblement d'une polymérisation puisqu'elle ne nécessiterait pas de liaisons chimiques stables.

Conclusion.

L'étude de l'inertie de friction des macromolécules contenues dans les liquides biologiques par les procédés d'analyse thermodiélectriques à froid, nous a permis de confirmer certains résultats précédemment acquis par d'autres méthodes. Son extension par l'utilisation d'une gamme de fréquences continuement variables nous permettra dans des travaux ultérieurs d'étudier avec plus de précision les divers constituants protéiques des liquides organiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Gulland J. M., Jordan D. O. et Threllfall C. J. — *J. Chem. Soc.* (1947), 1129-1130.

(2) Sevag M. G., Lackman D. B. et Smolens J. — *J. Biol. Chem.* (1938), **124**, 425-436.

(3) Pouyet J., Scheibling G. et Schwander H. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 716.

(4) Rey L. R. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**, 85-100.

(5) Schwander H. et Cerf R. — *Helv. Chem. Acta* (1949), **32**, 2356-2360.

(6) Doty P. et Bunce B. H. — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 5029-5034.

(7) Rowen J. W. — *Biochim. Biophys. Acta* (1953), **10**, 391-401.

BIRÉFRINGENCE MÉCANIQUE D'UN POLYESTER

par Bernard PERSOZ et Jacques BONNET

Manuscrit reçu le 7-1-55

SOMMAIRE

Des éprouvettes de polyester sont soumises à un allongement constant pendant une demi-heure, puis libérées. La biréfringence est suivie en fonction du temps. Les courbes obtenues à diverses températures montrent des changements de signe qui peuvent s'interpréter qualitativement en considérant deux phases dont l'une, la plus réticulée, aurait, à chaud, un coefficient photoélastique négatif.

Introduction.

La naissance des plastiques et l'étude de leurs propriétés mécaniques en vue de leurs utilisations possibles ont largement contribué aux développements récents de la rhéologie. Cette science, d'ailleurs, consiste surtout à rechercher des lois reliant les déformations, les contraintes et le temps, mais peut-être sans se préoccuper suffisamment des mécanismes intimes qui entrent en jeu et qui sont principalement :

— les déformations élastiques des chaînons et des angles valentiels ;

— les changements de configuration des molécules, qui sous l'influence de l'agitation thermique tendent à revenir à leur configuration la plus probable ;

— les glissements quelquefois irréversibles des molécules les unes sur les autres.

Une première série de renseignements peut être fournie par les analogies électriques qui reproduisent le comportement réel du matériau. Chaque organe du montage analogique correspond à une caractéristique particulière de la matière dont on peut ainsi déceler l'importance relative.

Une autre série de renseignements est fournie par la diffraction des rayons X, qui met en évidence le degré de cristallinité et, enfin, par la biréfringence de la matière qui donne une idée de l'anisotropie.

Lorsque les chaînes moléculaires sont réparties au hasard autour de la direction de la lumière, le corps ne présente pas de biréfringence. Mais une contrainte, par exemple de traction, a tendance à orienter les chaînes parallèlement à l'effort et ceci quelle que soit la nature du matériau. Cette très légère anisotropie produit en général une forte biréfringence.

La plupart des matériaux possèdent un coefficient de biréfringence mécanique de même signe, que l'on a coutume de considérer comme positif. Quelques autres, tels que le polyméthacrylate de méthyle ont un coefficient négatif. Le polystyrolène, normalement positif, devient négatif s'il est plastifié par un résidu de solvant. Il est permis de penser, mais ceci, bien entendu n'a que la valeur d'une hypothèse, que ce changement de signe est dû aux ramifications latérales, qui, si elles sont assez courtes et assez mobiles, ont tendance à se placer perpendiculairement aux chaînes, donc perpendiculairement à un effort de traction.

Ces remarques pourront contribuer à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Divers auteurs se sont demandé si la biréfringence était proportionnelle à la contrainte ou à la déformation. Certains d'entre eux ont proposé une fonction linéaire de ces deux variables [1].

Pour nous qui cherchons non pas à appliquer ces propriétés à la photoélasticimétrie, mais plutôt à les utiliser pour déceler le mécanisme intime de la déformation des corps, ces questions n'ont pas de sens, en ce qui concerne les hauts polymères, aussi longtemps qu'on oublie de faire intervenir une troisième variable fondamentale qui est le *temps*.

Les lois qui relient les cinq grandeurs : contrainte, déformation, biréfringence, temps et température, semblent assez compliquées et nous en sommes encore au stade de classification des faits expérimentaux.

Description de quelques expériences.

Nos expériences ont porté sur une résine polyester d'origine américaine, dite Laminac 4116 (*), polymérisée à froid entre deux plaques d'acier chromé. Des éprouvettes de 10 mm de large sont ensuite sciées dans la lame ainsi obtenue, dont l'épaisseur est de 1 à 3 mm. Une observation par la tranche montre que la région superficielle est fortement biréfringente. Cette anisotropie peut être due soit à une orientation des molécules sous l'influence du

(*) Il s'agit d'un phtalomaléate de propylèneglycol copolymérisé avec du styrène.

métal, soit à une tension résiduelle, conséquence du retrait qui accompagne la polymérisation, soit encore à une pénétration de l'humidité de l'air. Bien que l'observation normale à la surface de l'éprouvette ne soit pas gênée par cette anisotropie, on peut l'éliminer par un séjour de quelques heures à 90°C, qui a l'avantage, en outre, de parfaire la polymérisation qui, sans cela, se poursuivrait lentement pendant des semaines.

Les éprouvettes ainsi obtenues sont tendues à allongement constant (0,25 %) pendant un temps déterminé, puis brusquement libérées. La biréfringence, mesurée par la méthode de Tardy, avec, comme source, une lampe à vapeur de sodium, diminue depuis une valeur initiale positive très élevée et semble tendre vers une limite (fig. 1).

A la libération de l'éprouvette, la biréfringence diminue brusquement pour tendre vers zéro, mais dans certains cas, elle s'inverse avant de s'annuler, phénomène d'ailleurs déjà signalé par Winaver [2] à propos des thermoplastiques.

Si cette expérience est répétée pour diverses proportions de durcisseur et à différentes températures échelonnées entre l'ambiante et 150°, les courbes tracées évoluent et peuvent se ramener à 5 types.

La figure 1 montre la courbe obtenue habituellement au voisinage de la température ordinaire. Il arrive, aux températures plus élevées, que la biréfringence s'inverse pendant la libération de l'éprouvette (fig. 2), mais elle peut aussi s'inverser pendant la première phase de l'expérience (fig. 3). Aux hautes températures enfin, la biréfringence est inversée *dès la première tension* (fig. 4). Exceptionnellement, elle peut redevenir positive pendant la libération (fig. 5).

La figure 6 donne un réseau de courbes relatives à des éprouvettes issues de la même lame, mais étudiées à différentes températures. On voit que les biréfringences des éprouvettes sous tension semblent tendre vers une valeur négative indépendante de la température.

La biréfringence initiale (mesurée aussitôt après la mise sous tension) décroît rapidement avec la température, change de signe vers 73°, pour cette série, et tend vers une limite faiblement négative (fig. 7). Il existe donc une température pour laquelle une brusque traction ne produit pas de biréfringence immédiate. La biréfringence, après une demi-heure de tension, donne une courbe d'allure analogue (fig. 8), mais s'annule pour une température plus basse : 56° environ pour cette série.

Interprétation des résultats

Il est possible de rendre compte, dans une certaine mesure, de ces différents résultats en assimilant la matière à un ensemble de ressorts et d'amortisseurs et en attribuant à chacun d'eux un coefficient de Brewster convenable, mais cela n'apporterait sans doute pas beaucoup d'éclaircissement sur les phénomènes observés. Ce qu'il est raisonnable de dire, c'est qu'il convient de considérer dans la matière au moins deux éléments de natures différentes, dont les coefficients photoélastiques seraient de signes contraires. Nos expériences suggèrent l'idée d'un réseau élastique imprégné d'un milieu thermoplastique, dont la viscosité varierait rapidement avec la température. Ces éléments seraient constitués de portions de molécules de natures chimiques différentes, les unes relativement libres (thermoplastiques) et les autres liées plus fortement à d'autres molécules.

Nous sommes ainsi ramenés à la conception des deux phases de Winaver, l'une d'elles étant constituée de molécules longues et l'autre de molécules courtes, mais il est difficile d'admettre avec cet auteur que des molécules de même nature puissent avoir des coefficients photoélastiques de signes contraires.

Dans le cas de la Laminac, nous sommes conduits à penser que le réseau réticulé tridimensionnel présente, au-dessus d'une certaine température, un coefficient photoélastique faible et négatif. Le signe moins serait dû à la présence de ramifications et en particulier au noyau benzénique du styrène, planté en gros, perpendiculairement à la chaîne. A chaud, cette orientation est possible, car la phase thermoplastique agit comme un plastifiant. Lorsque la résine refroidit, la phase thermoplastique, qui était liquide, donc dénuée de biréfringence durable, s'épaissit et devient susceptible de transmettre des efforts. Son coefficient photoélastique, fortement positif, entre en jeu et devient prépondérant par rapport à celui du réseau. Il est d'ailleurs possible que ce dernier devienne lui-même positif. Les ramifications, en effet, sont maintenant beaucoup moins mobiles et ne peuvent plus, comme à chaud, suivre fidèlement les évolutions de la chaîne principale, en lui restant presque perpendiculaires. Elles transmettent maintenant des efforts et leurs chaînons tendent, par suite, à s'orienter, comme dans la chaîne principale, dans le sens d'une contrainte de traction. Leur coefficient photoélastique devient probablement aussi positif.

Les figures 7 et 8 montrent cette évolution. Dans l'expérience de la figure 1 (31° C) tout se passe (qualitativement) comme si la phase thermoplastique existait seule. La courbe de la figure 2 s'explique de la façon suivante. La traction initiale provoque la biréfringence de la phase thermoplastique, mais celle-ci diminue rapidement, car à 50°C, elle flue notablement et tend à redevenir isotrope. En relâchant

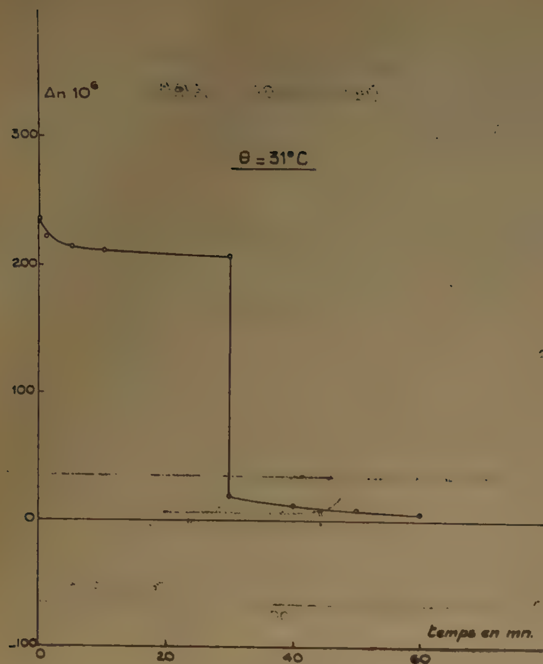


Fig. 1.

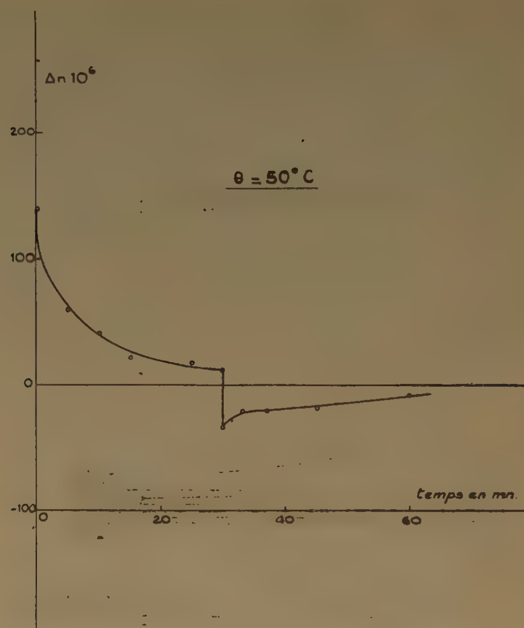


Fig. 2.

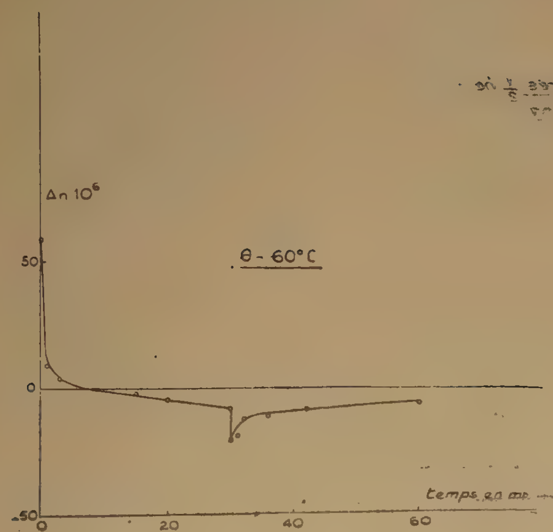


Fig. 3.

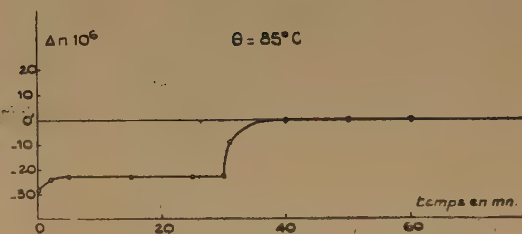


Fig. 4.

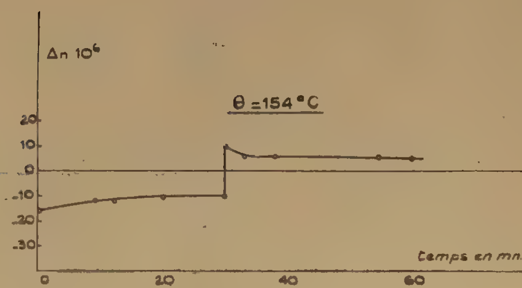


Fig. 5.

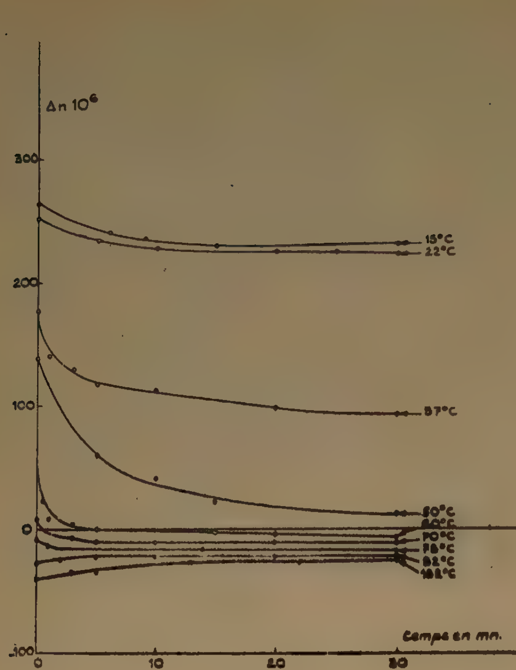


Fig. 6.

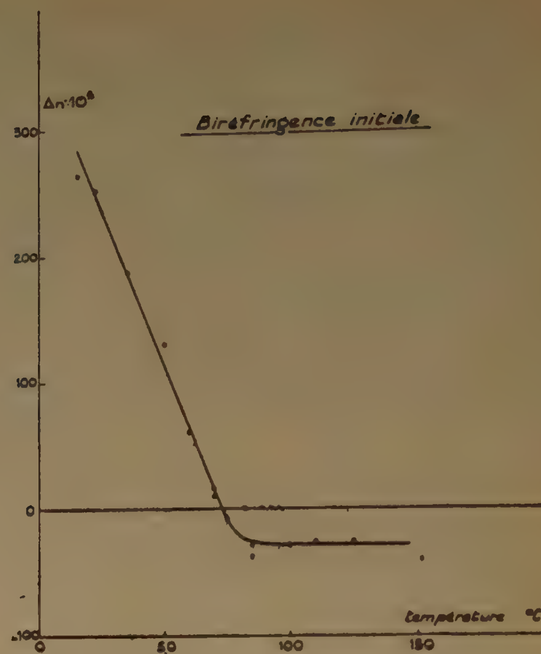


Fig. 7.

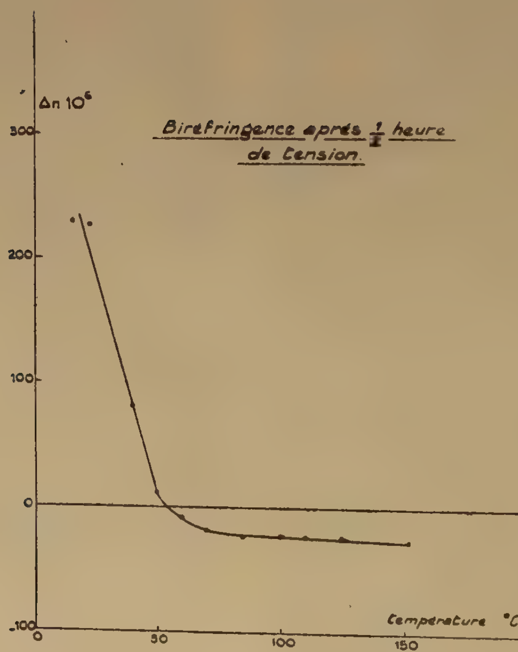


Fig. 8.

brusquement l'éprouvette, le squelette élastique tend à la ramener à ses dimensions primitives, et *comprime* donc la phase visqueuse qui présente alors une biréfringence négative, diminuant progressivement.

La courbe de la figure 3 appelle les mêmes remarques, à ceci près que, à 60° C, le squelette devient prépondérant, avant même que l'on ait libéré l'éprouvette.

A 85° C, la phase thermoplastique n'a plus aucune influence (fig. 4). La courbe observée concerne le squelette seul, qui après libération, recouvre son isotropie avec un certain retard, n'étant pas parfaitement élastique.

Quant à la courbe de la figure 5 qui a la même allure que celle de la figure 2 changée de signe, elle s'explique de la même manière que cette dernière, mais elle est relative à des expériences faites aux températures élevées : plus de 150° C. Le rôle de la phase thermoplastique est joué par la partie la moins rigide du squelette, tandis que la partie la plus réticulée conserve ses propriétés élastiques et comprime l'autre phase à la libération de l'éprouvette.

Notons encore que la température pour laquelle la biréfringence initiale s'inverse est très variable (70° à 140° C) pour un même type de polyester selon le mode de préparation, c'est-à-dire selon la quantité de durcisseur, la température de polymérisation, l'épaisseur de la plaque, etc... Il n'est pas exclu que l'on puisse en tirer une méthode de contrôle dans laquelle on élèverait progressivement la température d'une éprouvette sous tension alternative de fréquence déterminée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de biréfringence.

Ce qu'il faut retenir également, c'est que les courbes obtenues sont caractéristiques du matériau essayé. La méthode pourrait être employée pour vérifier la constance d'une fabrication.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Crawford (J. M.). — La relation entre contrainte, déformation et biréfringence dans quelques hauts polymères. *Proc. Phys. Soc.* B (1953), **66**, 884.

(2) Winaver (A.). — Biréfringence mécanique des hauts polymères thermoplastiques. *C. R.*, (1954), **238**, 463.
La structure à deux phases des hauts polymères thermoplastiques. *C. R.*, (1954), **238**, 1810.

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LA VIBRATION DE VALENCE C = O DE L'ACÉTONE, L'ACÉTOPHÉNONE ET LA CYCLOHEXANONE

par Marie-Louise JOSIEN et Jean LASCOMBE
Faculté des Sciences de Bordeaux

Manuscrit reçu le 12-11-54

SOMMAIRE

Une étude de la fréquence C=O de l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone a été faite à l'état liquide et en solution très diluée dans différents solvants ; la relation $\frac{\Delta \nu}{\nu} = K \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ est discutée.

La comparaison des fréquences Raman et Infrarouges de l'acétone à l'état liquide permet d'émettre l'hypothèse d'un couplage des molécules par le carbonyle mais elle conduit à rejeter l'hypothèse d'une telle association électrostatique pour l'acétophénone et la cyclohexanone.

Aucune structure de la bande du carbonyle comparable à celles publiées récemment n'a été observée ni à l'état liquide ni à l'état dissous.

INTRODUCTION

Une étude systématique de l'influence des solvants sur les vibrations moléculaires présente un grand intérêt. On peut espérer en effet y trouver un moyen d'atteindre les forces de cohésion des solutions et la polarisation atomique des molécules du soluté [1] ; elle doit permettre aussi de préciser les conditions de formation des complexes moléculaires.

Au point de vue expérimental, des études infrarouges assez complètes ont déjà été publiées sur l'acide chlorhydrique [2], [3], sur la vibration de valence des groupements OH [4] et NH [5], [6], [7], ainsi que sur l'ensemble des vibrations de la molécule du pyrrole [7]. Pour le vibrateur C=O, un travail systématique a été effectué en spectroscopie Raman par Shorygin en U.R.S.S. [8] et indépendamment par Wolff en Allemagne [9]. Par contre, seuls quelques résultats partiels infrarouges ont été publiés [10] (*).

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'entreprendre [11], [12] une étude plus développée de l'influence des solvants sur la vibration de valence du groupement carbonyle des cétones, en utilisant la spectroscopie infrarouge qui permet un examen facile des solutions même très diluées.

Ce mémoire présente les premiers résultats obtenus avec l'acétone, la cyclohexanone et l'acétophénone. La fréquence de valence C=O de ces corps a été systématiquement mesurée d'une part à l'état liquide, d'autre part en solution dans des solvants apolaires, des solvants aromatiques, des éthers, et des dérivés halogénés aliphatiques. Nous avons pu vérifier la valeur de la fréquence C=O à l'état de vapeur de l'acétone ; pour l'acétophénone et la cyclohexanone moins volatils, nous n'avons pu le faire, faute de moyens expérimentaux appropriés.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer, (*) simple faisceau, modèle 12 C, armé d'un prisme de fluorure de calcium, et avec une fente de 0,130 mm. Dans ces conditions, il est possible de repérer des maxima d'absorption reproductibles avec une précision de $\pm$ 1 cm^{-1}.

Les cétones ont été étudiées en solution à des concentrations inférieures à 1/100 de molécule par litre. En effet, une étude préalable de la fréquence en fonction de la concentration, dans le tétrachlorure de carbone, a montré que la fréquence C=O restait constante pour des concentrations inférieures à 1/100 molaires ; ce fait montre que les interactions entre les molécules du soluté deviennent négligeables à de telles dilutions. Afin d'avoir une intensité d'absorption suffisante, mais telle cependant

(*) Au moment d'envoyer ce manuscrit à l'impression, nous apprenons (communication privée) qu'un mémoire de Bayliss, Cole et Little sur l'acétone, l'acétaldéhyde et la diisopropylcétone, mémoire dont nous n'avons pas eu connaissance, doit paraître prochainement dans « *Australian Journal of Chemistry* ».

(*) Cet appareil appartient à l'Institut du Pin de Bordeaux. Nous sommes très reconnaissants à M. le Doyen Brus de l'avoir mis à notre disposition.

que la loi de Beer-Lambert puisse encore s'appliquer, soit environ 80 %, une cellule ayant une épaisseur de 0,5 mm a été choisie.

Les bandes d'absorption de la vapeur d'eau dans la région de 6μ constituent d'excellentes références internes mais elles rendent plus délicate la détermination des maxima ν (C=O). Des courbes d'absorption on dû être tracées point par point pour chaque spectrogramme, le rapport de l'intensité absorbée à l'intensité incidente étant calculé pour des fréquences rapprochées (cf. fig. 1).

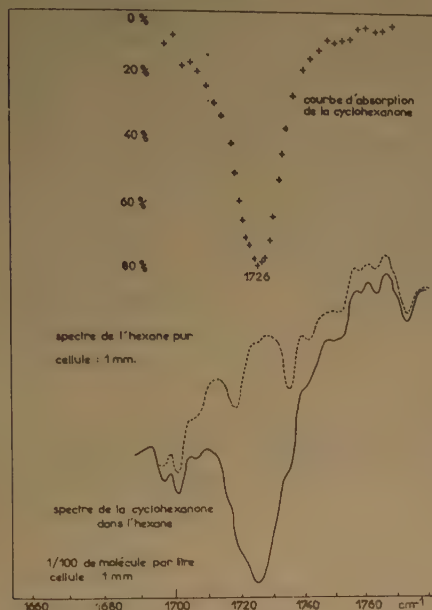


Fig. 1.

Le tableau 1 contient l'ensemble des valeurs ainsi obtenues. Ces valeurs sont en accord à ± 2 cm^{-1} avec les quelques fréquences infrarouges existant dans la littérature, si toutefois l'on excepte quelques chiffres manifestement erronés. Il contient aussi les résultats de Shorygin (8) et de Wolff (9) en Raman.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

I. Abaissement de fréquence et constante diélectrique du milieu.

a) Les solvants apolaires :

Indépendamment, Kirkwood (2), Bauer et Magat (14) ont établi théoriquement une proportionnalité entre l'abaissement relatif de la fréquence solution par rapport à la fréquence vapeur : $\left(\Delta\nu = \frac{\nu_s - \nu_v}{\nu_v}\right)$ et l'expression $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ où ε est la constante diélectrique. La vérification expérimentale de la relation $\frac{\Delta\nu}{\nu} = K\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ tentée pour le vibrateur ClH (2), (3) et pour quelques vibrateurs OH et NH (4), (5), (6) s'effectue correctement avec les solvants non polaires, les divers points représentatifs se disposant, en première approximation, sur une droite qui passe par l'origine et que nous appellerons droite de Kirkwood-Bauer-Magat (K.B.M.). Une telle conformité de la théorie avec l'expérience apparaît à nouveau pour la vibration de valence C=O (cf. tableau 2 et fig. 2). Les résultats obtenus avec les trois cétones sont en tous points comparables. Les pentes des droites K.B.M. pour l'acétone et pour la cyclohexanone sont très voisines ; celle de l'acétophénone en diffère un peu, la fréquence C=O pour ce corps à l'état de vapeur étant sans doute trop basse. Cependant les abaissements relatifs restant du même ordre, les abaissements absolus de fréquence sont plus petits pour le vibrateur lourd C=O que pour les vibrateurs NH, OH et ClH.

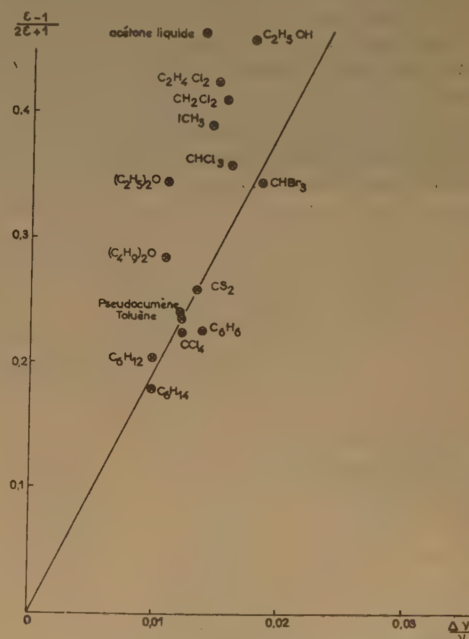


Fig. 2. Corps dissous : acétone

b) Les solvants polaires :

Il est impossible de rendre compte d'une manière aussi simple des abaissements de fréquence observés dans les solvants polaires. Quand ces abaissements sont supérieurs à ceux que prévoit la relation K.B.M. l'existence de liaisons entre molécules de soluté et molécules de solvant peut être invoquée. Mais l'interprétation devient plus difficile pour les points représentatifs situés à gauche de la ligne K.B.M. (fig. 2).

TABLEAU I

Solvants (1)	Formules	Fréquences C = O en cm^{-1} Infrarouge Solutions 1/100 molaires			Fréquences C = O en cm^{-1} RAMAN		
		Acétone (2)	Acétophénone (2)	Cyclo-hexanone (2)	Acétone (3)	Acétophénone (3)	Acétone (4)
Gaz		1740	1707 (5)	1742 (5)			
Liquide		1716	1685	1713	1710	1683,2	1708
Sulfure de carbone	CS_2	1717	1689	1717			1709,4
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	1719	1692	1718	1718,5	1690	1711,5
Hexane	C_6H_{14}	1723	1697	1726	1722	1695	1718,7
Cyclohexane	C_6H_{12}	1723	1696	1724		1695	1718,1
Benzène	C_6H_6	1716	1690	1715		1691	
Toluène	$C_6H_5CH_3$	1719	1691	1719			
Pseudocumène	$C_6H_5(CH_3)_2$	1719	1691	1719			
Alcool éthylique	C_2H_5OH	1709 (6)					
Etyl éther	$(C_2H_5)_2O$	1721	1694	1722		1690	
n Butyl éther	$(C_4H_9)_2O$	1721	1694	1723			
Chloroforme	$CHCl_3$	1712	1684	1705	1710,5	1684	
Bromoforme	$CHBr_3$	1708	1681	1701			
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	1713	1685	1708			
Dibromométhane	CH_2Br_2	1711	1683	1706			
Dichloroéthane 1-2	$C_2H_4Cl_2$	1714	1685	1709			
Iodure de méthyle	ICH_3	1715	1687	1713			
Tétrachloroéthane	$C_2H_2Cl_4$		1685				

(1) Les solvants ont fait l'objet de purifications appropriées.
(2) Purifié par distillation.
(3) Valeurs publiées par SHORYGIN (référence 8).
(4) Valeurs publiées par WOLFF (référence 9).
(5) Valeurs publiées par HARTWELL, RICHARDS et THOMPSON (référence 10).
(6) L'alcool éthylique étant peu transparent dans la région des 1.700 cm^{-1}, une solution d'acétone 1,5 molaire et une cellule de 0,05 mm d'épaisseur ont été utilisées.

TABLEAU II

Solvants	$\frac{\Delta\nu}{\nu_v} \times 10^4$ Acétone	$\frac{\Delta\nu}{\nu_v} \times 10^4$ Acétophénone	$\frac{\Delta\nu}{\nu_v} \times 10^4$ Cyclohexanone	Constante diélectrique ε	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \times 10^2$	Indice de Réfraction n	$\frac{n^2-1}{2n^2+1} \times 10^2$
Acétone liquide	138			21,5 (1)	46	1,358 (2)	18
Acétophénone liquide		129		18 (1)	46	1,536	24
Cyclohexanone liquide			166	18,2 (2)	47	1,45 (2)	21
Sulfure de carbone	132	105	143	2,64 (1)	26	1,629 (2)	26
Tétrachlorure de carbone	120	82	138	2,23 (1)	22,5	1,463 (2)	22
Hexane	98	59	92	1,88 (1)	18	1,375 (4)	19
Cyclohexane	98	64	103	2,04 (1)	20,5	1,426 (4)	20
Benzène	138	100	152	2,27 (1)	23	1,501 (2)	23
Toluène	121	94	132	2,37 (1)	24	1,497 (2)	23
Pseudocumène	121	94	138	2,41 (1)	24	1,504 (2)	23
Alcool éthylique	178			24,6 (3)	46	1,361	18
Ethyl éther	109	76	115	4,33 (1)	34,5	1,349 (2)	18
n Butyl éther	109	76	109	3,045 (5)	29	1,399	19,5
Chloroforme	161	135	206	4,85 (1)	36	1,446 (2)	21
Bromoforme	184	152	235	4,40	35	1,598 (2)	25
Dichlorométhane	155	129	195	8,3 (1)	41	1,423 (2)	20
Dibromométhane	167	141	203	?		?	
Dichloroéthane 1-2	149	129	190	10 (1)	43	1,444	21
Tétrachloroéthane		141		7,61 (1)	41	1,5	23
Iodure de méthyle	144	117	167	6,53 (3)	39	1,529 (2)	23

(1) *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 3152, JONES et BADGER.
(2) *Handbook of Chem. and Phys., Chemical Rubber. Publishing Co.* — Cleveland-Ohio, Etats-Unis (1951).
(3) *Tables annuelles des Constantes.* — Constantes diélectriques, DEBYE et SACK (1937), **2**, Herrman, Paris.
(4) *Tables annuelles des Constantes.* — Constantes des Corps organiques, KRAVTZOFF (1939), **27**, Herrman, Paris
(5) *Tables annuelles des Constantes.* — Constantes diélectriques DEBYE et SACK, (1939), **32**, Herrman, Paris.

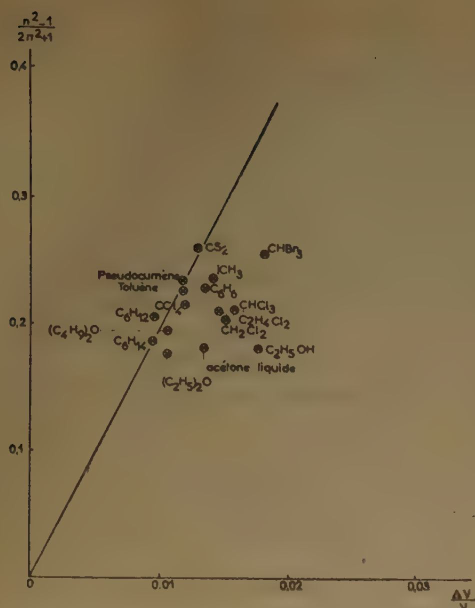


Fig. 3. — Corps dissous : acétone.

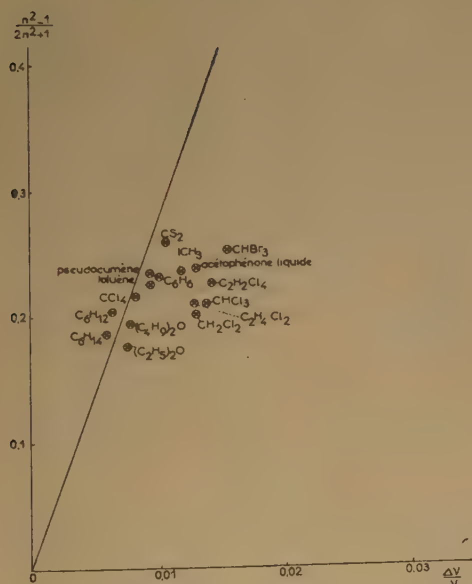


Fig. 4. — Corps dissous : acétophénone.

Jones et Badger ([4]), étudiant la fréquence OH de l'alcool méthylique dissous dans les solvants halogénés, ont émis l'hypothèse d'une liaison hydrogène entre molécules de solvant et molécules de soluté par l'oxygène du méthanol. Une telle hypothèse ne peut être retenue pour le carbonyle, bien que dans la figure 2, presque tous les points correspondant à des solvants polaires apparaissent à gauche de la ligne K.B.M. (cf. fig. 2.)

Notons aussi que la relation K.B.M., établie en supposant l'inexistence d'associations moléculaires définies, rend compte d'un effet minimum, puisqu'elle exprime la modification de fréquence due au seul champ induit par le milieu, sur le dipôle vibrant. Bauer et Magat ([14]) avaient déjà indiqué dans leur mémoire de 1938 qu'il fallait utiliser pour ε dans l'expression $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ une valeur intermédiaire entre la constante diélectrique mesurée à basse fréquence et le carré de l'indice de réfraction. Il semble en effet que la « constante diélectrique basse fréquence » tienne compte d'une polarisation par orientation assez différente de celle que crée un dipôle dans son voisinage immédiat. Si l'on porte sur un graphique les valeurs $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ en fonction de $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ les solvants non polaires pour lesquels $n^2 \# \varepsilon$ donnent des points qui se disposent d'une manière identique à celle obtenue en utilisant ε (cf. fig. 3, 4, 5). Par contre, les points représentatifs des solvants polaires sont tous à droite de la ligne K.B.M. et la différence entre l'abaissement de fréquence relatif mesuré, $\frac{\Delta\nu}{\nu}$, et l'abaissement $\frac{\Delta\nu'}{\nu}$ prévu par la relation

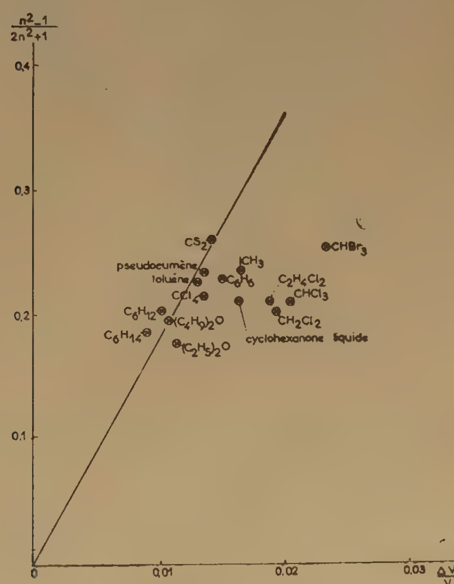


Fig. 5. — Corps dissous : cyclohexanone

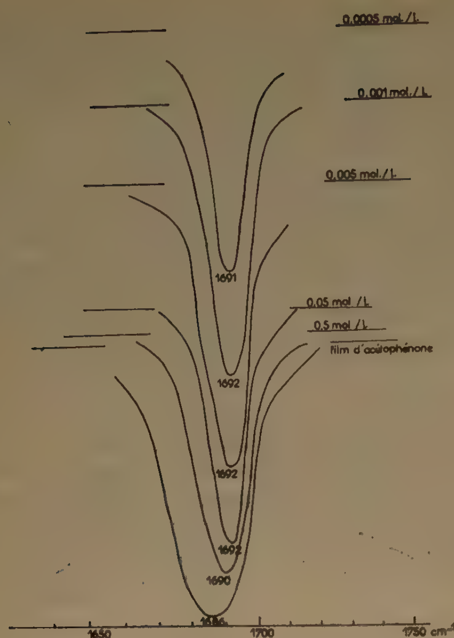


Fig. 6. — Effet de concentration sur la bande C=O de l'acétophénone.

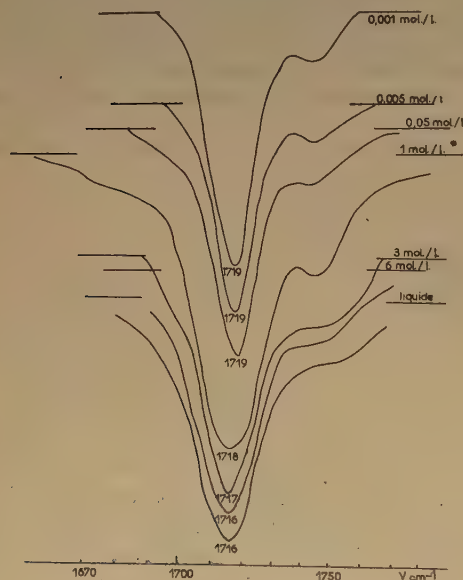


Fig. 7. - Effet de concentration sur la bande C = O de l'acétone

(*) A la concentration de 1 mol./l, une cellule trop épaisse ayant été utilisée, l'absorption voisine de 95 % est responsable de l'aplatissement du maximum et de l'élargissement de la bande.

K.B.M., mesure l'action sur la fréquence du vibrateur, soit de la polarisation électrostatique du solvant par orientation moléculaire, soit d'associations moléculaires proprement dites. On peut penser en effet que la grandeur n^2 permet ici encore une appréciation correcte de la fraction du champ induit par polarisation électronique.

c) Le problème des associations moléculaires :

Il y a lieu de penser que les associations moléculaires définies et stables sont responsables d'abaissements de fréquence supérieurs à ceux créés par simple influence électrostatique des molécules polaires sur le soluté. Toutefois nous n'avons pas encore entrepris l'étude systématique qui permettrait de mettre en évidence de tels complexes moléculaires. Parmi les solvants étudiés, si l'on peut penser que l'iodure de méthyle n'en donne pas, des travaux nombreux sur le bromoforme et le chloroforme [par exemple ([15]), ([16])] ont établi l'existence de telles associations. On peut d'autre part remarquer que le moment dipolaire et la différence entre l'abaissement relatif de fréquence $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ mesuré et l'abaissement $\frac{\Delta\nu'}{\nu}$ prévu par la relation K.B.M. ne semblent liés par aucune relation simple (cf. tableau 3).

TABLEAU III

$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} - \frac{\Delta\nu'}{\nu}\right)$ et moments dipolaires des solvants dans le cas de la cyclohexanone

Solvants	$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} - \frac{\Delta\nu'}{\nu}\right) \times 10^4$	μ en unité DEBYE
ICH_3	38	1,63
$CHBr_3$	95	1,06
$CHCl_3$	90	1,22
CH_2Cl_2	86	1,53
Cyclohexanone liquide	50	2,95

d) Comportement de quelques solvants particuliers :

Les solvants aromatiques se comportent en première approximation selon la relation K.B.M. Ils ne donnent donc lieu à aucune association moléculaire contrairement à ce que l'on a observé pour les vibrateurs OH, NH et ClH ([3]), ([17]).

Les molécules d'éther se comportent pratiquement comme des molécules apolaires ; leur polarité ne semble pas intervenir.

Dans le cas des dérivés halogénés du méthane, l'abaissement de fréquence augmente avec le degré d'halogénation et devient plus important quand on passe des molécules chlorées aux molécules bromées. (cf. tableau 4).

TABLEAU IV

Fréquences du carbonyle de la cyclohexanone dissoute dans les dérivés halogénés du méthane.

	CH_2Cl_2 1708 cm^{-1}	$CHCl_3$ 1705 cm^{-1}
	CH_2Br_2 1706 cm^{-1}	$CHBr_3$ 1701 cm^{-1}
CH_3I 1713 cm^{-1}		

II. L'hypothèse du couplage des molécules cétoniques à l'état liquide.

Dans les graphiques précédents (fig. 3, 4, 5,) la position des points correspondant à l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone liquide ne permet pas de décider s'il y a ou non couplage des molécules cétoniques par les C=O [18]. Il serait nécessaire pour cela de faire une étude systématique des modifications de fréquence dues aux associations moléculaires.

Cependant, l'hypothèse d'un couplage électrostatique entre les C=O de certaines molécules cétoniques à l'état liquide a été essentiellement fondée sur l'observation d'une différence systématique entre les fréquences RAMAN et infrarouges, la fréquence RAMAN, la plus faible, étant celle de la vibration symétrique, la fréquence infrarouge celle de la vibration anti-symétrique. Nos résultats infrarouges sont en désaccord avec ceux de TABOURY et GRAY [18], [19], [20] ; nous avons d'autre part répété les mesures RAMAN avec un spectromètre photographique décrit par CABANNES et ROUSSET [21] et permettant dans la région étudiée une précision de $\pm$ 3 cm^{-1}. Nous réunissons, dans le tableau 5, fréquences RAMAN et fréquences infrarouges. Pour l'acétophénone et la cyclohexanone, l'hypothèse d'un couplage à l'état liquide semble pouvoir être rejetée. Pour l'acétone, un écart supérieur aux erreurs expérimentales existe.

TABLEAU V

Fréquences Infrarouge et RAMAN en cm^{-1} de l'acétone, de l'acétophénone et de la cyclohexanone à l'état liquide.

	Acétone	Acétophenone	Cyclohexanone
Infrarouge	1716 $\pm$ 1	1685 $\pm$ 1	1713 $\pm$ 1
RAMAN	1709 $\pm$ 3	1684 $\pm$ 3	1711 $\pm$ 3

Dans le cas de l'acétone, l'hypothèse d'un couplage par les C=O semble donc pouvoir être retenue. Il ressort en effet de la comparaison des résultats obtenus par SHORYGIN en spectroscopie RAMAN et par nous-mêmes en spectroscopie infrarouge et contenus dans le tableau 6, que fréquences RAMAN et fréquences infrarouges sont identiques en solutions diluées et ne diffèrent qu'à l'état liquide. Dans ces conditions, contrairement à l'opinion de SCHAEFER et WOLFF [22], bien que les solutions d'acétone dans le tétrachlorure de carbone ne montrent pas de dédoublement de la bande C=O, ce qui peut être dû à un manque de résolution, il est possible qu'un couplage électrostatique existe à l'état liquide, pour l'acétone.

TABLEAU VI

Fréquences RAMAN et Infrarouge de l'acétone à l'état liquide et à l'état dissous dans divers solvants.

	RAMAN	Infrarouge
Liquide	1709 1710 (1)	1716
Solution diluée dans l'hexane	1722 (1)	1723
dans le tétrachlorure de carbone.......	1718,5 (1)	1719
dans le chloroforme	1710,5 (1)	1712

(1) Valeurs publiées par SHORYGIN, référence 8.

III. Forme de la bande du carbonyle.

GRAY et MANGIN [23], [24] ont publié pour l'acétone, l'acétophénone, la propiophénone et la benzophénone, des bandes du carbonyle présentant des sous-maxima dont la position et l'intensité varient avec la dilution. Nous n'avons rien observé de semblable pour l'acétophénone et la cyclohexanone. La figure 6 reproduit la bande de l'acétophénone pour différentes dilutions dans le tétrachlorure de carbone. Pour l'acétone (figure 7), sur le côté de la bande du carbonyle, on observe un léger épaulement vers les hautes fréquences, mais cette absorption n'est en rien comparable aux structures publiées par les auteurs précédents [23].

Nous remercions M. MAGAT qui s'est intéressé activement à nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Eiji HIROTA. — *Bull. Chem. Soc. Japan* (1953), **26**, 397.
(2) WEST et EDWARDS. — *J. Chem. Phys.* (1937), **5**, 14.
(3) JOSIEN et SOURISSEAU. — *C. R.* (1954), **238**, 2525 et *Bull. Soc. Chim.*(1955) **22**, 178.
(4) JONES et BADGER. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 3132.
(5) JOSIEN et FUSON. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 1163.

(6) Josien et Fuson. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 1264.
(7) Tuomikoski. — *J. de Phys.* (1954), **15**, 318.
(8) Shorygin. — *Zhur. Fiz. Khim.* (1949), **23**, 873.
(9) Wolff. — *Zeit. für Elektrochem.* (1952), **56**, 965.
(10) Hartwell, Richards et Thompson. — *J. Chem. Soc.* (1948), 1436.
(11) Josien et Lascombe. — *C. R.* (1954), **238**, 2414.
(12) Josien et Lascombe. — *C. R.* (1954), **239**, 51.
(13) Fuson, Josien et Shelton. — *J. A. C. S.* (1954), **76**, 2526.
(14) Bauer et Magat. — *J. de Phys.* (1938), **3**, 319.
(15) Gordy. — *J. Chem. Phys.* (1939), **7**, 163.
(16) Boesch. — *Bull. Soc. Chim.* (1953), **20**, 1050.
(17) Josien. — *C. R.* (1953), **237**, 596.
(18) Lecomte, Gray et Taboury. — *Bull. Soc. Chim.* (1947), **14**, 774.
(19) Taboury et Queuille. — *Bull. Soc. Chim.* (1947), **14**, 778.
(20) Taboury. — *J. de Chim. Phys.* (1949), **46**, 106.
(21) Cabannes et Rousset. — *Annales de Phys.* (1933), 10ᵉ série, **19**, 237.
(22) Schaefer et Wolff. — *Naturwiss* (1952), **39**, 547.
(23) Gray et Mangin. — *J. de Phys.* (1954), **15**, 9.
(24) Gray. — *J. de Phys.* (1954), **15**, 200.

LUMINESCENCE DU QUARTZ FONDU SOUS L'ACTION DES RADIATIONS IONISANTES

par M[lle] M. LAUTOUT

(Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, 11, rue P.-Curie, Paris)

Manuscrit reçu le 15-1-55

SOMMAIRE

Le quartz fondu ou cristallin, irradié par les rayons X, γ ou α, présente une luminescence de longue durée. L'intensité du phénomène est beaucoup plus grande dans le cas du quartz fondu que dans le cas du quartz cristallin.

La phosphorescence du quartz fondu ou cristallin irradié par des rayons X ou γ est un phénomène connu mais peu étudié, au moins jusqu'à ces dernières années.

Les premiers travaux se référant à la question semblent être ceux de TETSUGORO FUTAGAMI [1] en 1938, puis ceux de SHIN-PIAW-SHOONG en 1943 et 1945 [2,3]. C'étaient les seuls mémoires existant lorsque notre travail a été entrepris. Depuis, sont parus sur le même sujet des articles de DAINTON et ROWBOTTOM [4] et de MEYER et GUÉRON [5]. Encore faut-il noter que ces deux derniers auteurs ont étudié la luminescence produite par un flux mixte de neutrons et de rayons γ.

FUTAGAMI n'a utilisé qu'une méthode d'une sensibilité assez faible et ne permettant pas d'explorer un grand domaine spectral ; il a ainsi mis photographiquement en évidence la luminescence du quartz et a montré qu'elle s'étendrait dans un domaine de longueurs d'ondes compris entre 6.100 et 3.850 Å.

Pour une meilleure compréhension du phénomène, il paraissait important de reprendre les expériences en utilisant des moyens de détection plus sensibles, dans un domaine spectral plus étendu [6, 7]. D'autre part, l'étude de l'effet de température, de la photostimulation et de l'absorption crée dans le quartz par les rayons X, apporte des renseignements intéressants sur le mécanisme du phénomène.

Des expériences ont été effectuées comparativement avec du quartz fondu et cristallin. Il nous est apparu dès l'abord, que la phosphorescence du quartz cristallin incolore était nulle pour les doses de rayons X que nous utilisions (environ 500.000 R). Dans le cas du quartz rose et de l'améthyste, on observe seulement un effet extrêmement réduit, accompagné d'un changement de coloration du cristal. Au contraire, pour les mêmes conditions d'excitation, le quartz fondu donnait lieu à une phosphorescence considérable.

C'est celle-ci que nous avons étudiée en détail. La mesure des rayonnements ultra-violets a été effectuée à l'aide de compte-photons à CuI-alcool (R. AUDUBERT) pour le domaine spectral compris entre 2.100 et 2.500 Å et au ferro-nickel (fabriqués par le C.E.A.) dans l'espace spectral allant de 2.200 à 3.000 Å. Nous n'insisterons ni sur la description de ces compteurs ni sur la technique d'utilisation qui ont été déjà développées dans de nombreux articles [8, 9, 10].

Echantillons de quartz. — Nous avons utilisé comme objet principal d'étude des disques de quartz fondu fournis par « Quartz et Silice ». Ces disques avaient 4,5 cm de diamètre et, suivant le cas, 1 ou 1,5 mm d'épaisseur. Ce quartz était assez pur du point de vue chimique. Certaines variations quantitatives ont été observées entre différents disques, mais qualitativement les phénomènes observés étaient identiques avec tous les disques utilisés.

Quelques expériences ont été effectuées avec du quartz cristallin de différentes provenances, ainsi qu'avec du quartz fondu au four solaire.

Sources de rayonnement. — Les rayonnements suivants ont été utilisés dans ce travail.

a) Des rayons X de différentes longueurs d'onde :

1. tube à anti-cathode de molybdène de MACKLETT fonctionnant sous 27 KV et 30 mA. C'est la source qui a été utilisée dans la majeure partie de ce travail. La durée d'irradiation était, sauf indi-

cation contraire, de 20 minutes et la dose de l'ordre de 500.000 r (*) ;

2. tube à anti-cathode de cuivre, 30 KV, 6 mA ; durée d'irradiation : une heure. La dosimétrie de ce tube n'a pas été effectuée ;

3. tube à anti-cathode de tungstène fonctionnant sous 200 KV et 400 KV avec 5 mA et 3 mA respectivement (**).

b) Des rayons γ du radiocobalt, 1,2 et 1,5 MeV. La source était de 25 curies et la durée d'irradiation de quelques heures (60.000 r/h).

c) Des rayons α du polonium (20.000 u.e.s.).

PHOTOGENÈSE DE LA SILICE FONDUE SOUS L'INFLUENCE DES RAYONS X

L'énergie emmagasinée par le quartz phosphorescent a pu lui être apportée soit par l'action de rayonnements électromagnétiques (rayons X ou rayons γ des corps radioactifs) soit par bombardement à l'aide de rayonnements corpusculaires (rayons α du polonium par exemple) ([11]).

Quelque soit le mode d'excitation employé, le quartz restitue cette énergie sous forme de radiations ultra-violettes et les courbes de déclin de la phosphorescence en fonction du temps ont toujours la même allure.

Nous avons étudié plus en détail la luminescence engendrée par les rayons X ; nous examinerons donc d'abord les résultats expérimentaux obtenus pour ce mode d'excitation.

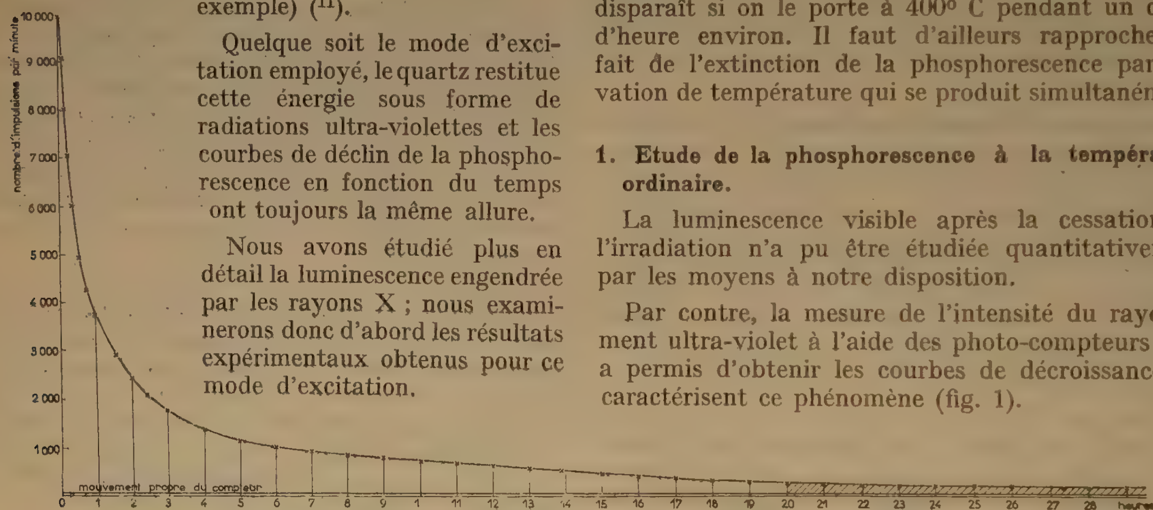


Fig. 1. — Courbe de décroissance de la phosphorescence à la températare ordinaire.

Il a été impossible de suivre la fluorescence du quartz pendant l'excitation, l'appareil à rayons X produisant des parasites dans le montage du photo-compteur. On constate seulement qu'au cours de l'excitation, le disque de silice émet des radiations bleues-violettes, dans le domaine des longueurs d'ondes visibles.

Après cessation de l'excitation, le disque ne présente aucune phosphorescence détectable à l'œil. Mais une tache brun-violet est apparue sur la partie de la surface du disque de quartz qu'atteignaient les rayons X. Sa coloration n'est pas homogène ; elle présente des points plus intensément colorés.

On peut faire l'auto-photographie de cette tache en plaçant les disques irradiés en contact d'une plaque photographique sensible à l'extrême. On obtient ainsi une image de la tache qui montre que les points du quartz les plus intensément colorés, émettent également plus de lumière. Une émission a été aussi obtenue par le même procédé dans le domaine de sensibilité des plaques F_{III} de Kodak (4.500 à 6.800 Å). Par contre, aucune auto-photographie n'a pu être obtenue avec des plaques $I.R_{185}$ indiquant l'absence ou l'extrême faiblesse de l'émission dans l'infra-rouge.

L'image est entourée d'un halo qui peut être attribué à la diffusion. La coloration du disque disparaît si on le porte à 400° C pendant un quart d'heure environ. Il faut d'ailleurs rapprocher ce fait de l'extinction de la phosphorescence par élévation de température qui se produit simultanément.

1. Etude de la phosphorescence à la température ordinaire.

La luminescence visible après la cessation de l'irradiation n'a pu être étudiée quantitativement par les moyens à notre disposition.

Par contre, la mesure de l'intensité du rayonnement ultra-violet à l'aide des photo-compteurs nous a permis d'obtenir les courbes de décroissance qui caractérisent ce phénomène (fig. 1).

L'allure générale des courbes obtenues correspond à une diminution continue de l'intensité en fonction du temps, mais suggère cependant l'existence de deux processus distincts, dont l'un beaucoup plus rapide que l'autre. Lorsque les mesures sont effectuées au voisinage de 0° C, au lieu de la température ambiante, il apparaît entre les deux mouvements précités, une période où l'intensité reste constante pendant un certain temps.

(*) Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Latarjet de l'Institut du Radium d'avoir mis ce poste à notre disposition et M. Morel d'avoir effectué les irradiations.

(**) Nous devons ces irradiations à l'obligeance de M. Barère que nous tenons à remercier ici.

2. Cinétique du déclin.

L'analyse cinétique des courbes de décroissance à partir des données expérimentales est facile.

Soit dN/dt la vitesse de décroissance et N la concentration des centres responsables de la phosphorescence, à l'instant t. Le déclin correspond à une cinétique d'ordre n, si l'on a :

$$dN/dt = -k.N^n$$

$k = k_0.e^{-E/RT}$ étant la constante de vitesse, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz, T la température absolue.

Si nous portons sur un graphique le logarithme de dN/dt en fonction du logarithme de N, nous obtiendrons une droite dont le coefficient angulaire fournira l'ordre de la réaction n. En effet :

$$\log dN/dt = n \log N - \log k$$

Or, dN/dt est fourni à chaque instant par l'ordonnée de la courbe de déclin puisque cette ordonnée est proportionnelle au nombre de centres phosphorescents qui disparaissent par unité de temps.

En chaque point de la courbe de décroissance, la concentration des centres luminogènes restant est donnée par l'aire hachurée sur la figure 1.

Nous constatons ainsi que, dans la représentation graphique de log dN/dt en fonction de log N, pour chaque courbe expérimentale de décroissance, les différents points se placent sur deux portions linéaires de pentes différentes.

Le mouvement le plus lent subsiste seul en fin de phosphorescence. Il en résulte que la détermination de sa constante de vitesse et de son ordre s'effectue à l'aide de la partie finale de la courbe $dN/dt = f(N)$, sans correction. Par contre, pour déterminer l'ordre de la réaction correspondant à la décroissance rapide, on doit recourir à la première partie de la courbe $dN/dt = f(N)$ où les deux processus coexistent. On est donc amené à déduire des ordonnées expérimentales la valeur correspondant au processus lent, obtenue par extrapolation (fig. 2).

Nous trouvons ainsi que le processus lent correspond à une cinétique d'ordre 1, tandis que le processus rapide, prédominant au début, correspond à une cinétique d'ordre voisin de 4. Il est difficile d'attribuer une signification physique à cet ordre élevé.

3. Etude des courbes de déclin à diverses températures constantes.

Les phénomènes de phosphorescence sont en général très influencés par les variations de la température. On a donc entrepris une étude systématique de l'effet de température sur la forme des courbes de déclin. Cet effet est assez compliqué. Voici comment nous procédions.

Avant chaque expérience, le disque de quartz était irradié pendant une heure avec un poste de rayons X à anti-cathode de cuivre, sous 30 KV et 6 mA.

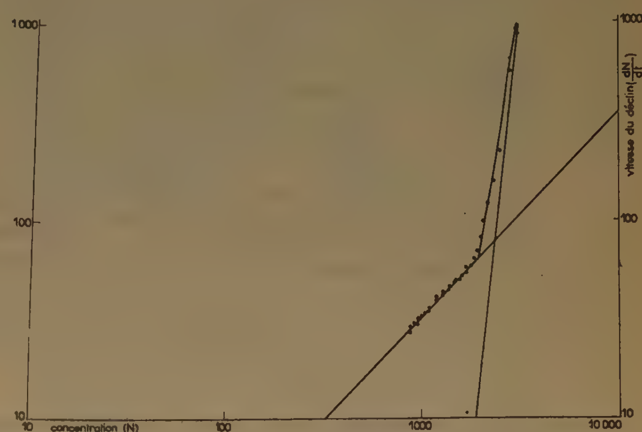


Fig. 2. — Cinétique du déclin de la phosphorescence.

Etant donné le vaste domaine de températures que nous avons prospecté, les techniques utilisées ont été fort différentes.

Aux environs de la température de l'air liquide, le disque de quartz était placé dans une enceinte desséchée pour éviter la formation de givre, à

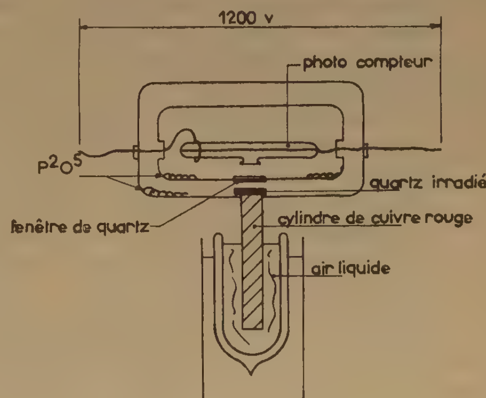


Fig. 3.

l'extrémité supérieure d'un cylindre de cuivre rouge dont l'autre extrémité plongeait dans l'air liquide (fig. 3). En aucun cas, il n'a pu être observé une émission quelconque.

Pour maintenir le quartz à 0°, nous le placions dans une enceinte desséchée autour de laquelle circulait un courant d'air comprimé également desséché qui passait au préalable dans un serpentin de cuivre, plongé dans un mélange de glace et de sel (fig. 4). La température était mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure, au contact du quartz.

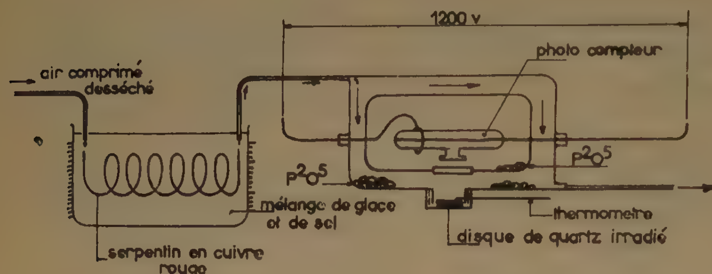


Fig. 4.

Dans ces conditions, nous avons enregistré une phosphorescence assez faible dont la décroissance est représentée par la courbe de la figure 5. L'intensité initiale est environ dix fois plus faible qu'à la température ordinaire. L'émission est terminée au bout de une heure et demie, alors que pour les mêmes conditions d'irradiation, elle persiste pendant dix heures à la température ambiante.

Nous devons surtout noter l'existence d'un long palier qui dure environ 20 minutes. Pour quelques expériences à la température ordinaire, nous avons également observé un palier, entre la décroissance rapide du début et la partie terminale plus lente, mais ce palier lorsqu'il apparaissait était toujours très court. Au-dessus de 25° C, les courbes de déclin n'ont jamais présenté de palier.

Pour les expériences effectuées à des températures supérieures à la température ordinaire, la température était maintenue constante à ± 4° C près. La régulation était assurée par un bilame, solidaire d'un couple thermo-électrique fer-constantan.

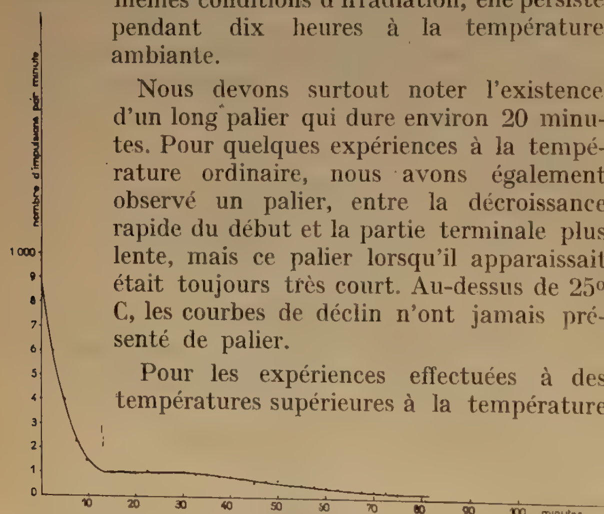


Fig. 5. — Courbe de décroissance A 0° C.

L'intensité initiale de la phosphorescence atteignait au-dessus de 100° des valeurs élevées, dépassant le seuil d'intensité pour lequel la réponse du compte-photon cesse d'être linéaire ; on utilisait donc des filtres, constitués de grilles métalliques noircies, qui réduisaient dans un rapport connu l'intensité de la lumière reçue par le compteur.

La figure 6 montre quelques courbes de déclin, mesurées à des températures constantes, comprises entre 20 et 200° C.

Pour mieux comparer les vitesses de décroissance aux différentes températures, l'intensité de la luminescence à chaque instant a été rapportée à une intensité I_0 au début du déclin choisie égale à 100. Les courbes de la figure 6 ont été obtenues en portant le temps en abscisses et en ordonnées le logarithme de I/I_0.

On voit ainsi que la vitesse du déclin augmente entre 20 et 60° C. Elle décroît de 60 à 100° C, puis croît de 100 à 150° C pour diminuer à nouveau à partir de cette température.

A partir de 200° C, l'intensité au début du déclin devenait telle que nous ne pouvions l'enregistrer, même en utilisant des filtres. Les courbes de déclin enregistrées à partir du moment où l'intensité de la luminescence devenait mesurable sont portées sur la figure 7. Les mesures ont été effectuées à 250, 300, 350 et 400° C.

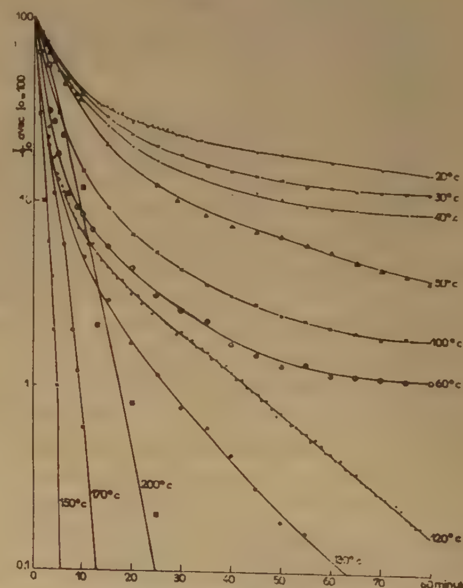
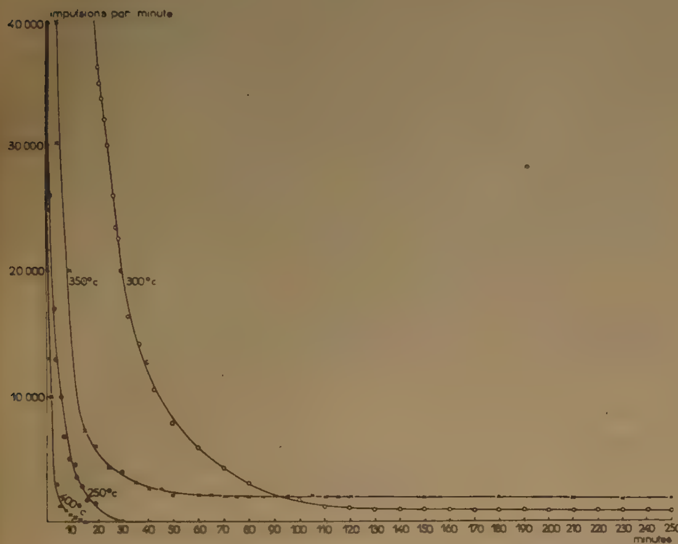


Fig. 6. — Courbes de décroissance à diverses températures constantes entre 20 et 200° C.

4. Discussion des résultats expérimentaux.

Nous allons confronter les résultats expérimentaux qui viennent d'être exposés avec les données de la théorie classique de la phosphorescence, développée en particulier par MOTT et GURNEY (12), GARLICK (13), RANDALL et WILKINS (14), M. CURIE (15), H. W. LEVERENZ (16).

Cette théorie est généralement appliquée aux états cristallins. Mais l'analogie entre les phénomènes observés dans le cas du quartz fondu et ceux que l'on observe dans le cas des corps cristallins est frappante.



Courbes de décroissances à quelques Températures supérieures à 200° C.

On admet donc généralement que la longueur du déclin de la phosphorescence est une preuve de la création, dans le quartz irradié, d'états métastables dont certains ont une vie moyenne très longue.

Les rayons X ou γ ont une énergie suffisante pour arracher des électrons au quartz. Ceux-ci, une fois libérés, vont se loger dans des imperfections du solide, par exemple aux endroits où manquent des ions négatifs (vacances d'ions négatifs).

Les électrons ainsi « piégés » constituent les centres F, responsables de certaines bandes d'absorption, créés dans le corps par l'irradiation. Ces bandes sont appelées « bandes F ».

L'irradiation produit de nouvelles vacances d'ions négatifs, en arrachant des électrons aux atomes ; ceux-ci deviennent chargés positivement. Il s'est formé des centres qui donnent naissance aux bandes d'absorption V.

Les électrons se trouvent dans des états métastables à l'intérieur des centres F. Ce sont ces états métastables qui sont responsables du délai dans l'émission de la phosphorescence.

Appelons E l'énergie que l'électron doit absorber pour se libérer d'un piège (rapportée au mole d'électrons) ; par analogie avec un champ de gravitation agissant sur une balle à l'intérieur d'un trou, E est appelée la profondeur du piège. L'électron à l'intérieur du piège possède une distribution maxwellienne d'énergie thermique. Sa probabilité de sortie du piège de profondeur E à la température T est donc de la forme :

$$p = s\, e^{-E/RT}$$

R : constante de gaz, s : constante égale à la fréquence des tentatives faites par l'électron pour sortir du piège par unité de temps, à la température T (de l'ordre de 10^{11} sec^{-1}).

La vie moyenne de l'électron dans le piège, étant l'inverse de sa probabilité de sortie, est alors :

$$\tau = s^{-1} \,.\, e^{E/RT}$$

On supposera que l'émission de phosphorescence du quartz est engendrée par la succession de deux phénomènes :

— il y aurait d'abord libération activée d'un électron hors du piège où l'irradiation l'a conduit ;

— cette libération serait suivie de la recombinaison de l'électron libre et d'un centre V (pour simplifier, on suppose les centres V fixes) ; la recombinaison serait du type bimoléculaire. L'ensemble se termine par une transition avec émission de lumière que l'on détecte.

Soit N le nombre d'électrons dans des pièges de profondeur E. La vitesse de sortie de ces électrons hors des pièges est proportionnelle au nombre des électrons et à leur probabilité de libération, nous pouvons donc écrire :

$$dN/dt = Nse^{-E/RT}$$

Le plus lent des deux processus précédents détermine la cinétique de l'émission de phosphorescence.

Si la vitesse de libération des électrons hors des pièges est lente par rapport à la vitesse de recombinaison, avec émission de lumière, d'un électron libre et d'un centre V, c'est le processus de libération qui déterminera la cinétique de la phosphorescence.

Soit I l'intensité de la phosphorescence, on peut alors écrire :

$$I = -\, C dN/dt = CN\, s\, e^{-E/RT}$$

d'où :

$$dN/N = s\, e^{-E/RT} dt$$

et par intégration :

$$\text{Log } N = s\, t\, e^{-E/RT} + \text{Log } N^{o}$$

On en déduit :

$$I = I_0\, e^{-s t e^{-E/RT}}$$

Mais les rayons X ou γ ne créent pas dans le quartz une seule espèce de pièges, de profondeur unique ; on obtient des pièges de profondeurs diverses comme le prouvent les courbes de thermoluminescence. Soit E_1, E_2, E_n... ces profondeurs de pièges. On écrira donc de façon plus générale :

$$I = I_{o_1} \cdot e^{-s t e^{-E_1/RT}} + I_{o_2} \cdot e^{-s t e^{-E_2/RT}} + \ldots \quad (1)$$

I_{o1}, I_{o2} étant les intensités initiales correspondant aux profondeurs de pièges E_1, E_2...

Dans le cas contraire, où la vitesse de libération des électrons hors des pièges est grande par rapport à la vitesse de recombinaison d'un électron libre et d'un centre V, c'est le deuxième processus qui déterminera la cinétique de la phosphorescence. Ce sera donc une cinétique de deuxième ordre puisqu'il s'agit de la recombinaison de deux partenaires.

On peut alors écrire :

$$-\,dN/dt = kN^2$$

N étant le nombre d'électrons ou de trous positifs :

$$I = -\,C dN/dt = Ck\, N^2$$

k = constante de vitesse.

En intégrant l'équation précédente, il vient :

$$-\,dN/N^2 = k\, dt$$

d'où :

$$1/N = 1/N_0 + kt$$

et :

$$N = \frac{1}{\dfrac{1}{N_0} + kt}$$

L'expression de I devient alors :

$$I = Ck\, N^2_0/(N_0 kt + 1)^2$$

ou :

$$I = \frac{1}{\dfrac{K}{C}\left(t^2 + \dfrac{2\,t}{KN^o} + \dfrac{1}{K^2N^{o2})}\right)}$$

or :

$$kN_0 = \sqrt{k^2N^2_0} = \sqrt{kI_0}$$

donc :

$$I = \frac{1}{\dfrac{k}{C}\left\{\left(\dfrac{k}{c}\, I_0\right)^{-\frac{1}{2}} + t\right\}^2} \quad (2)$$

A l'instant de la cessation de l'excitation, il y aura dans le quartz une certaine proportion :

1. d'électrons libres de vitesse variables, à des distances variables des centres V ;

2. des électrons piégés dans des pièges de profondeurs variables ;

3. des centres V piégés.

Dans les premiers instants du déclin, la phosphorescence sera engendrée par la recombinaison des électrons libres et des trous positifs. Puis elle mettra en jeu des pièges de plus en plus profonds. Toutefois, il semble que la phosphorescence spontanée du quartz ne fasse intervenir que des pièges produisant une absorption dans l'infra-rouge. En effet, la forme du spectre d'absorption n'est pas affectée par le déclin de la phosphorescence.

On doit donc observer dans la première partie du déclin une cinétique du second ordre et dans la deuxième partie une cinétique du premier ordre. On a vu qu'à la température ordinaire, la première partie de la décroissance correspond à une cinétique d'ordre élevé alors que la deuxième partie correspond bien à une cinétique d'ordre 1.

Si nous déterminons la cinétique de la première partie du déclin, à diverses températures supérieures à la température ordinaire, pour certaines de ces températures, la cinétique est du second ordre (ceci est vrai pour 120, 350 et 400° C par exemple).

Quelle que soit la température à laquelle le déclin a été étudié, la partie terminale de la décroissance correspond à une réaction du premier ordre.

Energie d'activation. — Si k est la constante de vitesse, nous avons :

$$k = k_0\, e^{-E/RT}$$

R : constante des gaz, T : température absolue, E : énergie d'activation :

$$\text{Log } k = \text{Log } k_0 - E/RT$$

Par conséquent, si on trace le graphique Log $k = f(1/T)$, on doit obtenir une droite dont le coefficient angulaire fournit l'énergie d'activation.

Dans l'étude du déclin de la phosphorescence du quartz, on n'a pu appliquer cette méthode de détermination de l'énergie d'activation qu'à la première partie du déclin et seulement entre 20 et 60° C ; en effet, dans cet intervalle de température seulement, on a affaire à la même réaction, comme le prouvent d'une part l'ordre cinétique de cette partie du déclin qui ne varie pas entre 20° et 60° C et, d'autre part, le bon alignement des points du graphique Log $k = f(1/T)$ pour T = 283, 305, 315 et 333° K.

Au-dessus de 60° C jusqu'à 200° C, l'ordre de la première partie du déclin varie entre 2 et 4 ; pour ce qui est de la deuxième partie toujours du premier ordre cependant, on n'a pas affaire à la même réaction

aux diverses températures car le graphique Log $k = f(1/T)$ est loin d'être linéaire.

Le calcul de l'énergie d'activation dans la gamme de températures pour laquelle ce calcul est justifié, a fourni une valeur de 20 ± 2 kcal, pour la première partie de la décroissance.

Pour les courbes de déclin à 300, 350 et 400° C, dont on n'a pas la forme aux deux extrémités, il a fallu employer une méthode de détermination de l'ordre de la réaction autre que celle déjà exposée. On remarque pour cela que si la réaction est du second ordre, les vitesses de déclin dN/dt_1 et dN/dt_2 aux temps t_1 et t_2 obéissant à la relation :

$$\frac{1}{(dN/dt_1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(dN/dt_2)^{\frac{1}{2}}} = k^{\frac{1}{2}}\,(t_2 - t_1)$$

On vérifie ainsi que la première partie du déclin est bien du second ordre à 350 et 400° C. On en déduit une énergie d'activation de 37 kcal.

BIBLIOGRAPHIE

(1) TETSUGORO FUTAGAMI. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japon*, 1938, 66.20, 458.
(2) SHIN-PIAW.CHOONG. — *J. Phys. Radium*, 1943, 2.41.3.
(3) CHOONG. — *Proc. Physics Soc.*, 1945, **57**, 49.
(4) F. S. DAINTON et I. ROWBOTTOM. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, 50.5, p. 480.
(5) MEYER et GUÉRON. — *J. chim. phys.*, 1952, **49**, 204.
(6) M. LAUTOUT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 330.
(7) R. AUDUBERT, M. BONNEMAY et M. LAUTOUT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1771-1772.
(8) J. MATTLER. — *C. R. Ac. des Sci.*, 1953, **216**, 760.
(9) J. MATTLER. — *Ibid.*, 1943, **217**, 143.
(10) R. AUDUBERT et VAN DOORMAL. — *C. R. Ac. Sc.*, 1933, **196**, 1883.
(11) R. H. BUSSO et M. LAUTOUT. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 9, 513.
(12) MOTT et GURNEY. — *Electronic Processes in Ionic Crystals* (O.U.P. Oxford, 1948).
(13) GARLICK. — *Luminescent Maretials* (O.U.P. Oxford, 1949)-
(14) RANDALL et WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1945, **184**, 366.
(15) M. CURIE. — *Fluorescence et phosphorescence*, 1946 (Hermann).
(16) H. W. LEVERENZ. — *Luminescence of Solids*, 1953.

SPECTRE D'ÉMISSION DU QUARTZ FONDU IRRADIÉ PAR LES RAYONS X. ROLE DES IMPURETÉS ET DE L'ÉTAT VITREUX

par Mlle M. LAUTOUT

(Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, Paris)

Manuscrit reçu le 15-1-55

SOMMAIRE

Le spectre d'émission du quartz fondu phosphorescent s'étend dans l'ultra-violet et le visible.

La phosphorescence paraît indépendante de la teneur du quartz en impureté et semble due à l'état vitreux proprement dit.

I. Spectre d'émission.

Nous avons analysé la répartition spectrale de la lumière émise au cours de la phosphorescence du quartz, en plaçant le quartz préalablement irradié, devant la fente d'entrée d'un monochromateur à ultra-violet.

Cet appareil, conçu par R. AUDUBERT et réalisé par JOBIN et YVON, présente une très grande luminosité et une bande passant d'environ 10 Å pour une ouverture de fente de 1 mm. Le système dispersif est constitué par un prisme de 12 cm d'arête, formé par la juxtaposition de plusieurs petits prismes de quartz. Le système optique est constitué par un jeu de miroirs concaves en aluminium poli.

En tenant compte de la variation de la sensibilité du photo-compteur avec la longueur d'onde, on obtient les résultats suivants :

Long. d'onde en Å	2.200	2.400	2.600	2.800	2.900	3.000	3.200
Intensité	2,4	2	2	13,5	20,4	22	33,8

Ces résultats sont portés sur la figure 1.

Au-dessus de 3.200 Å, le photo-compteur ne peut donner aucun renseignement, sa sensibilité étant pratiquement nulle dans cette région du spectre.

Nous observons donc une bande d'émission à partir de 2.600 Å et peut-être l'amorce d'une autre bande aux environs de 2.200 Å (un autre phénomène nous fait soupçonner l'existence de cette bande, sans que nous ayons pu en faire la vérification directe : c'est la déformation du spectre d'absorption dans le domaine des courtes longueurs d'ondes, lorsque le quartz est très phosphorescent immédiatement après la fin de l'irradiation).

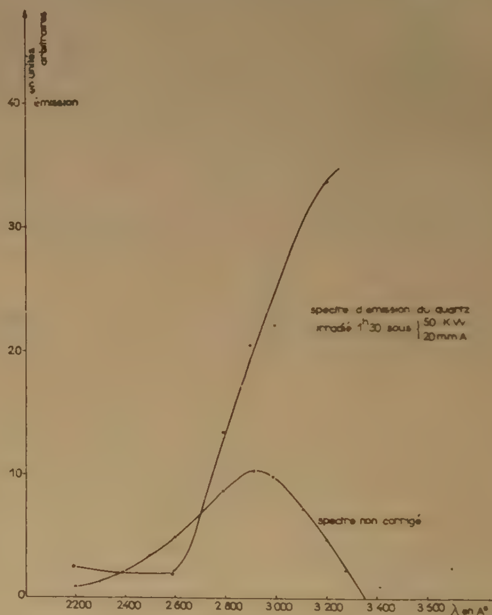


Fig. 1.

Pour déterminer le spectre d'émission au-dessus de 3.200 Å, nous nous sommes servis de plaques photographiques spéciales, fabriquées par la maison KODAK et d'écrans WRATTEN en gélatine.

Voici brièvement le résultat : on a décelé une émission dans le proche U.V. et le visible. Par contre, aucune auto-photographie du disque de quartz n'a pu être obtenue avec les plaques $I.R_{135}$, indiquant l'absence ou l'extrême faiblesse de la phosphorescence dans l'infra-rouge.

II. Rôle des impuretés.

On pouvait se demander si les impuretés — comme dans beaucoup de phénomènes de cet ordre ([1], [2], [3], [4]) — jouaient un rôle essentiel dans la phosphorescence du quartz, ces impuretés venant perturber la structure du corps émetteur. Il était donc capital de connaître de façon aussi exacte que possible, la nature des éléments, autres que le silicium et l'oxygène, qui pouvaient se trouver dans les échantillons de silice fondue utilisés.

Pour vérifier la pureté des disques, nous les avons soumis à l'action des neutrons produits dans la pile atomique de Châtillon. Chaque irradiation durait environ 45 heures.

La courbe de décroissance de la radioactivité du quartz, à la sortie de la pile, tracée en coordonnées semi-logarithmiques se décompose en deux droites.

La première droite obtenue, possède une période de décroissance de :

$$14{,}9 \text{ heures} \pm 0{,}2$$

On voit tout de suite que cette période est celle du sodium radioactif (sous l'influence des neutrons lents, le sodium donne naissance à l'isotope radioactif $^{24}_{11}$Na dont la période est de 14,8 heures et l'énergie des électrons émis $E_\beta = 1{,}390 \pm 0{,}005$ Mev).

On constate, en outre, que la deuxième droite correspond à une période de décroissance de :

$$2{,}60 \text{ heures} \pm 0{,}05$$

Il n'est pas douteux que cette période corresponde au silicium. Sous l'influence des neutrons lents, le silicium donne naissance à un isotope radioactif de période égale à 2,62 ± 0,04 heures. Seul l'isotope stable $^{30}_{14}$Si, qui entre pour 4,2 % dans la composition du silicium naturel, est responsable de la formation de l'isotope radioactif (nous devrons tenir compte de cette remarque lorsque nous ferons plus loin le calcul de la teneur en sodium de nos échantillons). Il était possible que nos échantillons contiennent également du manganèse. On sait que cet élément produit, dans les mêmes conditions, un isotope radioactif de période égale à 2,59 ± 0,02 heures, très voisine de celle du silicium. Etant donnée la grande section efficace du manganèse par rapport à celle du silicium, des traces du premier élément suffiraient à donner un rayonnement intense. La discrimination peut être faite par l'étude du parcours des β. Considérons, en effet, les énergies Eβ des électrons émis respectivement par ces deux éléments :

Pour le silicium .... $E_\beta = 1{,}37$; 1,8 Mev.

Pour le manganèse .... $E_\beta = 1{,}04$; 2,81 ; 0,75 Mev.

A l'aide d'écrans convenablement choisis, il est donc possible d'arrêter le rayonnement produit par le silicium, tout en laissant passer une partie de l'émission due au manganèse, si cet élément est présent dans nos échantillons.

Pour éviter d'être gênés par le rayonnement du sodium, nous avons fait pour ces expériences d'absorption, des irradiations à la pile de 8 heures seulement. Le silicium et le manganèse éventuel étaient ainsi pratiquement saturés, alors que le sodium était encore loin de la saturation.

Nous avons utilisé quatre écrans de cuivre de densité massique égale pour chacun à :

$$0{,}17 \text{ g/cm}^2$$

et un écran d'aluminium de densité 0,323 g/cm². Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I

Nombre et nature des écrans	Valeur mesurée	Intensité transmise Valeur par rapport à l'intensité sans écran
1 écran de cuivre	3.320	1/3
1 écran d'aluminium ...	780	1/13
2 écrans de cuivre	283	1/36
3 écrans de cuivre	43	1/300
4 écrans de cuivre	29	

Les valeur des intensités transmises par les différentes combinaisons d'écrans sont ramenées à une intensité sans écran de 10.000 impulsions par minute. Les corrections rendues nécessaires par la décroissance de la radioactivité pendant la durée des mesures ont été effectuées.

La courbe d'absorption montre que le parcours maximum des particules émises par le quartz radioactif correspond à une absorption massique de 1 g/cm². Cette valeur correspond à une énergie de 1,95 Mev pour les particules β émises. Or, le manganèse radioactif émet des électrons dont l'énergie atteint 2,81 Mev. Nous pouvons donc conclure à l'absence de cet élément dans nos échantillons de quartz.

Weyl ([5]) a fait l'analyse spectrographique d'échantillons de quartz vitreux et a montré qu'ils ne contenaient que dix parties p.m. de cet élément.

Dosage du sodium. — Nous avons laissé le quartz dans la pile pendant 45 heures environ, pour atteindre pratiquement la saturation du sodium.

L'intensité initiale de la radioactivité est de :

9.000 pour le silicium
200 pour le sodium

Soit N^*_{o1} le nombre d'atomes radioactifs de sodium au début du déclin. N^*_{o1} est égal au double du nombre des atomes qui se désactivent pendant une période. Soit N_1 ce nombre :

$$N_1 = \int_0^{T_1} N_{o1}\, e^{-t/T_1}\, dt \qquad (1)$$

N_{o1} : nombre d'atomes qui se désactivent à l'instant initial, T_1 : période du sodium.

Si N_{Na} est le nombre d'atomes de sodium présents dans le quartz, N^*_{o1} est proportionnel à la section efficace σ_1 du sodium, au flux F des neutrons et à N_{Na} :

$$N^*_{o1} = k \,.\, \sigma_1\, F \,.\, N_{Na} \qquad (2)$$

De l'équation (1), nous tirons :

$$N^*_{o1} = 2 \,.\, N_{o1} \int_0^{T_1} e^{-t/T_1}\, dt \qquad (3)$$
$$= (1 - 1/e) \,.\, 2\, N_{o1} \,.\, T_1$$

En combinant les équations (2) et (3), nous pouvons écrire :

$$k \,.\, \sigma_1 \,.\, F \,.\, N_{Na} = 2 \,.\, N_{o1} \,.\, (1 - 1/e) \,.\, T_1 \qquad (4)$$

Appelons σ_2 la section du silicium, N_{Si} le nombre d'atomes de cet élément, dans l'échantillon, N_{o2} le nombre d'atomes qui se désactivent à l'instant initial, nous pouvons écrire de même :

$$k \,.\, \sigma_2 \,.\, F \,.\, N_{Si} = 2 . N_{o2} . (1 - 1/e) \,.\, T_2 \qquad (5)$$

T_2 étant la période du silicium.

Des équations (4) et (5), nous tirons :

$$N_{Na}/N_{Si} = \frac{N_{o1} \,.\, T_1 \,.\, \sigma_2}{N_{o2} \,.\, T_2 \,.\, \sigma_1}$$

$N_{o1} = 200$; $T_1 = 14{,}8$ heures ; $\sigma_2 = 0{,}00485$ (pour le silicium naturel) :

$N_{o2} = 9.000$; $T_2 = 2{,}62$ heures ; $\sigma_1 = 0{,}47$.

Donc :

$$N_{Na}/N_{Si} = \frac{200.14{,}8.0{,}00485}{9000.2{,}62.0{,}47} = 0{,}001232$$

Or, dans le quartz, un atome de silice est combiné à deux atomes d'oxygène. Pour avoir le pourcentage d'atomes de sodium, présents dans le quartz, par rapport au nombre total des atomes constituant cette substance, il suffit de diviser le résultat précédent par trois.

La concentration atomique en sodium est donc de 0,4 %o.

Nous avons obtenu la même concentration, à 10 % près, pour tous les échantillons analysés, excepté pour deux disques dont l'un présentait une teneur en sodium égale environ au double de la normale et l'autre presque quatre fois plus.

L'étude de la phosphorescence de ces deux disques, aussi bien que celle de leur spectre d'absorption, n'ont montré aucune particularité imputable à leur plus grande richesse en sodium.

Dans le cas du quartz fondu, l'explication de la phosphorescence par la présence d'impuretés paraît donc assez peu valable.

D'autre part, on a déjà signalé que l'émission du quartz cristallin incolore était difficilement observable. On a donc songé au rôle de l'état vitreux (6) ; cela a conduit à réaliser l'expérience suivante.

III. Rôle de l'état vitreux.

On a réduit en poudre fine un cristal naturel du quartz, n'ayant donné ni phosphorescence, ni changement de coloration par les rayons X. La poudre après macération dans l'acide azotique, pour éliminer les impuretés introduites éventuellement par la pulvérisation, a été lavée abondamment à l'eau bidistillée. Cette poudre soumise à une irradiation aux rayons X (500.000 R), n'a permis de détecter ni fluorescence, ni phosphorescence ; elle n'a montré aucun changement de coloration.

Nous avons alors demandé à MM. Trombe et Foex de bien vouloir se charger de faire fondre la poudre cristalline au four solaire de Mont-Louis. La fusion du quartz à l'intérieur de la masse pulvérulente par ce procédé écarte l'apport d'impureté.

On a obtenu une boule de quartz vitreux, recouverte d'une calotte de particules de quartz, restées à l'état cristallin. L'irradiation de l'ensemble par les rayons X (500.000 R), a provoqué une coloration violette intense de la partie vitreuse seule. Pendant l'excitation, la partie fondue émettait une fluorescence bleue-violette. Après cessation de l'irradiation, on a enregistré une phosphorescence de longue durée, de même caractéristique que celle émise par les disques de quartz fondu, fournis par l'industrie.

Cette expérience prouverait donc que la phosphorescence n'est due ni à l'état cristallin, ni à la présence d'impureté, mais à *l'état vitreux* proprement dit.

Les défauts à l'intérieur de la masse fondue agiraient comme pièges à électrons.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Brown et Thomas. — *Nature*, 1952, **169**, 35.
(2) Vedneeva. — *C. R. U.R.S.S.*, 1948, **60**, 865.
(3) Laemlein. — *Compt. Rend. U.R.S.S.*, 1944, **43**, 234.
(4) Hofmann. — *Z. Anorg. Chem.*, 1931, **197**, 29.
(5) Weyl. — *J. Soc. Glass. Tech.*, 1946, **30**, 146.
(6) M. Lautout. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 2.409.

BIBLIOGRAPHIE

A. V. Blom. — *Grundlagen der Anstrichwissenschaft.* Editions Birkhauser, Bâle.

Ce volume, très documenté, renferme l'ensemble des notions physico-chimiques nécessaires à l'étude de la science des peintures et vernis et des techniques annexes. Le problème est envisagé d'une manière très vaste et déborde partiellement dans les domaines des macromolécules, des colloïdes et des pigments colorés. Dans une première partie, l'auteur expose l'ensemble des processus qui conduisent à la formation d'une pellicule de vernis. Une deuxième partie est consacrée à la description détaillée des matières premières qui entrent dans la composition des vernis ; c'est ainsi que l'auteur étudie d'abord les matières premières naturelles : résines végétales, résines fossiles, huiles siccatives, bitumes, dérivés de la cellulose et du caoutchouc, puis les résines de synthèse : résines phénoliques, polysters, polymères vinyliques, polypeptides, etc... Ce dernier chapitre constitue une vue d'ensemble sur les polymères que l'on utilise actuellement dans l'industrie des peintures et vernis ou qui peuvent présenter un intérêt dans ce domaine.

L'auteur étudie ensuite les pigments en donnant quelques notions de la théorie des colorants puis les caractères physico-chimiques requis pour obtenir une peinture homogène.

La troisième partie de cet ouvrage est consacrée aux différents procédés qui permettent d'obtenir des pellicules de vernis soit par voie physique (évaporation d'une solution, application à chaud, émulsions), soit par voie chimique (séchage des huiles, et autres procédés de réticulations des macromolécules).

Enfin, dans la dernière partie, l'auteur étudie les propriétés physiques et chimiques des films de polymère telles que la déformabilité élastique et plastique et les propriétés rhéologiques ainsi que les différents essais qui permettent de contrôler l'efficacité d'un revêtement tant au point de vue mécanique qu'au point de vue de son vieillissement.

A. Chapiro.

F. W. Winter, *Thermodynamique technique* (Fondements et applications choisies pour l'étude et la pratique). Allemand, 312 pages, 240 figures et tableaux. Edit. W. Girardet, Essen, 1954.

L'auteur destine cet ouvrage d'une part aux étudiants — d'où la présence de très nombreux problèmes traités dans le détail — d'autre part aux ingénieurs. Le texte explicatif est réduit au minimum et se borne à fournir les notions indispensables. Il le fait d'ailleurs plutôt à l'aide d'exemples concrets que par des procédés scientifiquement rigoureux. La valeur du livre réside surtout dans le grand nombre de tableaux et figures excellemment choisis et présentés. Le lecteur français aura peut-être quelque mal à se faire à certaines dénominations allemandes (c'est ainsi que le fameux cycle Beau de Rochas du moteur à explosion s'appelle outre-Rhin cycle Otto, pour ne citer qu'un exemple), mais ce n'est là qu'inconvénient léger. L'auteur traite aussi bien les machines classiques que les machines modernes à écoulement de fluide (fusées, turbines à combustion). Tel qu'il est conçu, ce livre, qui contient également des indications bibliographiques intéressantes, peut constituer un trait d'union utile entre la littérature scientifique et les publications techniques spécialisées.

L. Reinisch.

Marcel Abribat, *Chimie Physique des couches sensibles photographiques* (Presses Universitaires).

De l'aveu même de l'auteur, c'est un ouvrage destiné aux non-spécialistes qui décrit sous une forme succincte les aspects principaux de la chimie physique des couches sensibles photographiques et des théories les plus importantes mises en œuvre pour la compréhension des phénomènes dont ces couches sont le siège. C'est cependant un livre qui intéressera autant les spécialistes, car il est construit avec une haute compétence et rien n'est laissé au hasard. A travers les différents chapitres, qu'il s'agisse de la structure des couches sensibles aux halogénures d'argent, de la chimie physique de l'émulsion photographique ou du développement et du titrage, de l'action de la lumière ou des défauts d'intégration, l'auteur est toujours à la hauteur du but qu'il se pose ; toutes les questions sont traitées avec égale autorité. Toutes les conceptions exposées sont solidement appuyées sur le vaste savoir de l'auteur. Nulle hypothèse n'est laissée au hasard et les théories développées sont celles qui se sont avérées les plus fructueuses.

Une bibliographie assez vaste permettrait au lecteur d'approfondir l'étude de divers sujets, car c'est certainement le livre qui éveille la curiosité et incite le lecteur d'aller encore plus loin pour approfondir ses connaissances dans le domaine de la photographie.

Professeur Dr Hans Erbing et Professeur Dr Horst Muller, *Force et structure des colloïdes*, édition spéciale du *Kolloid Zeitschrift*, t. 136, édité par Dr Dietrich Steinkopff, Darmstadt, 1954.

Recueil des travaux présentés et des discussions qui ont eu lieu durant le 16e Congrès de Hambourg, du 19 au 20 septembre 1953.

Les exposés des travailleurs de nombreux pays représentent un éventail des activités ayant pour objet la structure des systèmes colloïdaux et les forces qui y entrent en jeu.

De nombreux savants français et étrangers ont participé à cet ouvrage.

EDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Bulletin Analytique, (voir au verso).

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France.......... 1.200 frs — Etranger.......... 1.500 frs
VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 frs (prix du tome).
Tome VI (1954) imprimé .... 400 frs

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle Cauchois : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 frs
Francon : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 frs
Freymann : *Spectre infra-rouge et structure moléculaire*	200 frs
Surugue : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée ; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 frs
cartonné	2.000 frs
Tome III broché	2.700 frs
cartonné	3.000 frs
Terroine : *La synthèse protéique*	3.200 frs
Vacher : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 frs

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Echanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
XX.	La combustion du carbone	1.800 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
LIII.	Etudes des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs	en préparation
LVI.	La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 frs
XI.	La structure chimique des protéines	500 frs
X.	La chimie des hautes températures	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique	600 frs
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 frs

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 45, rue d'Ulm, Paris (Ve).
C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : ODÉon 81-95.

ÉTUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION AUX SURFACES LIQUIDES

III. Désorption des couches monomoléculaires.

par Mme Lisbeth TER MINASSIAN-SARAGA
Laboratoire de Chimie Physique, Paris

Manuscrit reçu le 3-5-54

SOMMAIRE

A l'aide du barostat superficiel, on étudie la désorption d'une couche d'étalement d'acide gras maintenue à *pression constante.* On admet qu'un équilibre de Gibbs s'établit rapidement entre la couche et une zone très mince sous-jacente, et que la désorption est régie d'une part par la diffusion des molécules de cette zone vers le support et d'autre part, indirectement, par l'agitation (courants de convection) du support. Vérification expérimentale.

On établit les lois théoriques du phénomène à une pression donnée et on interprète l'influence de la *pression* de la couche, de la *nature* de l'acide gras étalé et du *pH* du support, sur la stabilité des films superficiels de ces acides.

On propose enfin une loi de variation, en fonction du temps, de la pression d'un film soluble maintenu à aire constante.

I. — INTRODUCTION

Les couches superficielles déposées à la surface d'un support liquide peuvent évoluer dans le temps en raison de leur solubilité et pour d'autres causes : réactions chimiques, transformations d'état superficiel, évaporation... etc. Il est commode, pour étudier de telles évolutions, de maintenir constante la pression de la couche à l'aide d'un barostat superficiel. L'aire du film varie en fonction du temps.

Le premier type de barostat superficiel était « à piston d'huile ». Marcelin (20) Carry et Rideal (7) avaient montré que la pression d'une couche d'étalement en équilibre avec une goutte ou un cristal est indépendante de l'aire de la couche. Au moyen d'un fil de soie vaseliné K. Blodgett (4) divisa une surface liquide en deux compartiments :

1. le corps de pompe bidimensionnel contenant une goutte d'acide oléique ;
2. le compartiment du film.

Si la pression diminue dans 2, il y a déséquilibre, le fil de séparation se déplace poussé par la pression de saturation. La surface du compartiment 2 diminue ainsi jusqu'à ce que l'équilibre de pression se rétablisse.

Par ailleurs, Langmuir et Schaeffer (18) ont décrit un barostat superficiel à contact électrique réglable adapté au manomètre de Langmuir-Adam à fil de torsion.

Les travaux sur la désorption, antérieurs à celui qu'on expose ici, ont été faits à l'aide de barostats superficiels moins perfectionnés. Ainsi Lyons et Rideal (19) se servaient d'un manomètre superficiel de zéro réglé à la main. Ils ont étudié la cinétique de l'évolution de l'acide palmitique étalé sur un support alcalin. L'évolution s'arrête après une réduction de 50 % de l'aire de la couche initiale. Ces auteurs supposent, peut-être un peu hâtivement, qu'outre une faible désorption, il y a formation en surface d'un double feuillet de savon acide.

Schulman et Stenhagen (26) ont décrit un manomètre superficiel du type Langmuir transformé en barostat superficiel automatique, réglable au moyen de pistons d'huile. Ils faisaient des mesures sur la cinétique de la formation des « mixtes superficiels », par adsorption et rétention de molécules solubles dans une couche insoluble étalée à la surface de la solution.

Addison et Hutchinson (2) ont étudié la désorption des couches superficielles d'alcool décylique maintenues à aire constante à la surface de l'eau pure ou de ses solutions aqueuses. Ces auteurs comprimaient ou détendaient brusquement une couche adsorbée à la surface d'une solution et mesuraient ensuite la tension superficielle en fonction du temps.

Les « compressions » se faisaient en transvasant rapidement la solution d'un flacon (où la surface du liquide était grande) dans une cuve de petite surface. Pour décomprimer on reculait une barrière limitant la surface en équilibre d'adsorption. Ces auteurs remarquèrent que la vitesse de désorption ainsi mesurée augmentait rapidement et que la vitesse d'adsorption *diminuait* lentement quand on élevait la température. Ils observèrent aussi une dissymétrie entre les deux processus à toutes les températures, sauf à l'une d'elles où les vitesses

s'égalisent : aux basses températures c'est la désorption qui serait plus lente, aux températures élevées l'adsorption. Pour expliquer cette différence entre les deux phénomènes, ADDISON et HUTCHINSON furent conduits à admettre l'existence d'une barrière de potentiel à la désorption.

Nous pouvons remarquer que la dissymétrie des conditions expérimentales où travaillèrent ces auteurs peut suffire à expliquer la dissymétrie des effets observés.

Nous ne comprenons pas d'ailleurs comment une barrière de potentiel pourrait rendre compte de ces phénomènes, notamment de la *décroissance* de la vitesse d'adsorption quand la température s'élève (*).

Pour ma part, j'ai cherché les lois de la désorption des couches superficielles maintenues sous pression constante. J'ai ensuite étudié l'influence du pH et celle de la température sur la désorption. Enfin, j'ai proposé une interprétation de ce phénomène.

II. — APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. COURBE DE DÉSORPTION.

Un dispositif automatique et réglable adapté au manomètre superficiel à suspension pendulaire de J. GUASTALLA [11] a transformé cet appareil en *barostat superficiel.*

Un fil de platine très fin est fixé à la pièce pendulaire S (fig. 1) du manomètre. L'extrémité A de ce fil plonge légèrement dans une rigole C contenant du mercure. L'autre extrémité B peut, si la pièce pendulaire revient vers sa position d'équilibre après avoir été écartée par la pression du film, venir en contact avec une gouttelette G de mercure et assurer (par l'intermédiaire de la rigole C) la fermeture d'un circuit électrique lorsque le film se trouve sous la pression voulue. Si la pression s'abaisse, le contact se rompt. Un relai R actionne le moteur M qui entraîne le piston P et le film est comprimé jusqu'à sa pression initiale. La pièce métallique évidée qui porte la gouttelette de mercure G peut être déplacée horizontalement à l'aide d'une tige filetée ; on peut donc (en s'aidant de la position du spot sur l'échelle) en régler la position de façon à maintenir automatiquement le film étalé à la pression superficielle que l'on désire. J'ai obtenu, dans les meilleures conditions de propreté du mercure et du platine, une pression constante à 0,1 dyne/cm près (*).

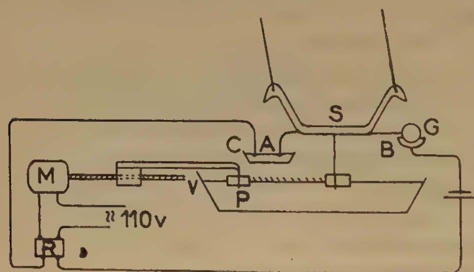


Fig. 1. — Schéma du barostat superficiel.

Dans une première série de mesures, afin d'éliminer tout phénomène étranger à la désorption elle-même (dissociation en ions ou association), j'ai étudié la désorption de l'acide laurique étalé sur un support acidulé (HCl 0,01 M), où il se trouve à l'état non dissocié.

L'acide laurique est étalé, à partir d'une solution dans l'éther de pétrole, sous une pression de 0,6 à 0,8 dyne/cm. On comprime à la pression choisie et l'on suit en fonction du temps la diminution de l'aire S du film.

Soit t_e le temps compté depuis l'étalement de la première goutte et t_c le temps compté depuis la fin de la compression (entre ces deux temps s'écoulent en général 30 à 45 secondes).

Pour des raisons que j'exposerai plus loin, j'ai porté le logarithme de l'aire S du film en fonction du temps t_e ; j'appellerai la courbe ainsi obtenue en fonction du temps *courbe de désorption* (**) (fig. 2).

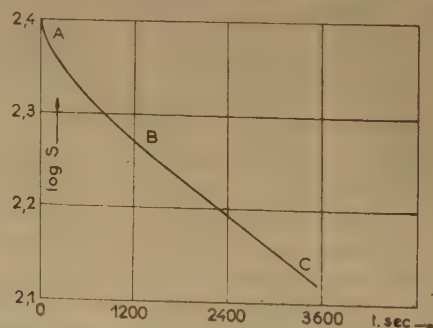


Fig. 2. — Désorption à pression constante de l'acide laurique ; $p = 7{,}1$ dyne/cm ; 19° C ; support HCl 0,01M.

(*) Des expériences que j'ai faites (ces expériences ne sont pas décrites dans le présent exposé et n'ont pas encore été publiées en détail), dans des conditions d'adsorption et de désorption symétriques, ont montré que les phénomènes sont symétriques. Cependant, comme ces expériences ont porté sur l'acide laurique, substance différente de l'alcool décylique étudié par ADDISON et HUTCHINSON, il faudrait peut être les refaire sur des solutions de cette dernière substance.

(*) Le mercure de la rigole et de la gouttelette doit être renouvelé et nettoyé avant chaque expérience.

(**) Avant ce travail, une série de courbes de désorption de l'acide laurique étalé sur HCl 0,01 N avait été faite par Mlle RAISON et R. MATALON. Leurs résultats n'ont pas été publiés.

Après une période d'environ 15 ou 20 minutes, où la courbe logarithmique descend de moins en moins vite (tronçon AB), elle devient une droite inclinée (BC).

Pour la deuxième partie du phénomène, on peut donc écrire :

$$ln S = Cte - k_p t \qquad (II, 1)$$

L'expérience dure 50 à 60 minutes. Au bout de ce temps, l'aire finale n'est, pour les pressions élevées, qu'environ 30 % de l'aire initiale, 60 % pour les pressions plus faibles.

III. — FACTEURS POUVANT MODIFIER LA DÉSORPTION

J'ai fait divers essais afin de mettre en évidence les facteurs susceptibles d'influencer le phénomène.

a) *Perte de molécules par glissement sous le cadre.* Cet effet serait proportionnel au périmètre du film. J'ai doublé ce périmètre en plaçant, debout sur le fond de la cuve, dans le compartiment de la couche, des lamelles verticales de mica paraffiné (fig. 3).

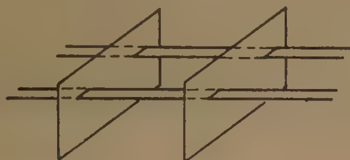


Fig. 3.

Le périmètre du cadre était de 58 cm et celui des plaques de mica de 54 cm. Dans la limite des erreurs expérimentales, les courbes de désorption n'ont pas été modifiées.

b) *Adsorption dans le compartiment vide.* Après que les molécules ont passé dans le support par dissolution, elles peuvent s'adsorber, par exemple dans le compartiment sans film (fig. 1). A la fin d'une expérience de 50-60 minutes, j'y ai trouvé une pression d'environ 0,3 dyne. La fig. 5 montre que cette cause d'erreur est négligeable.

c) *Enrichissement du support.* Une série de désorptions effectuées sur le même support pourrait, en raison de l'enrichissement du milieu, provoquer une diminution de la vitesse du processus à la fin d'une série d'expériences.

En général, un même liquide servait, après nettoyage de sa surface, à plusieurs expériences de désorption chacune à pression constante. Mais cette pression augmentait toujours d'une expérience à la suivante. Le tableau I se rapporte à une série de quatre expériences ; solution étalée : conc. 2,5 g/l, volume du support 1750 cm³; température 19° C. M représente le nombre de molécules désorbées pendant la durée totale de l'expérience, c_{supp} la concentration de ces molécules diffusées dans le support, c_a la concentration d'équilibre de GIBBS correspondant à la pression p de l'expérience.

On voit qu'avec cette technique on peut admettre que la désorption se fait dans le support pur. L'erreur ne dépasse pas 3 %.

IV. — INFLUENCE DE LA PRESSION DU FILM SUR LA DÉSORPTION A PRESSION CONSTANTE [29]

J'ai fait une série de désorptions de couches d'acide laurique étalées sur HCl 0,01 M à 18-20° C et maintenues à différentes pressions (1 à 20 dyne/cm). La figure 4 donne des exemples de courbes de désorption à 3,3 ; 7,1 et 12,9 dyne/cm.

L'allure reste la même à toutes les pressions, mais plus la pression est élevée plus la désorption est rapide.

Prenons comme mesure de la vitesse du phénomène — $(d \ ln \ S/dt)$, pente de la partie rectiligne de la courbe (BC, fig. 2), et portons la valeur de cette pente en fonction de la

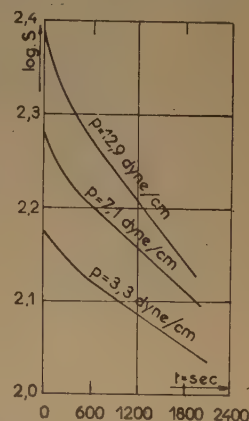


Fig. 4. — Désorption à pression constante. Acide laurique support HCl p0,01 M ; température 19° C.

TABLEAU I

p dyne/cm	Vol. étalé mm³	$k_p \times 10^4$ sec⁻¹	$M \times 10^{-16}$	$c_{supp} \times 10^{-13}$ t = 0	$c_{supp} \times 10^{-13}$ t = ∞	$c_a \times 10^{-13}$	c_{supp}/c_a t = 0	c_{supp}/c_a t = ∞
2,0	3,0	1,23	1,71	000	0,98	60	0	0,016
5,9	4,5	1,01	1,40	0,98	1,78	96	0,01	0,02
11,0	6,0	1,96	2,46	1,8	3,18	145	0,012	0,02
20,1	12,0	3,94	6,80	3,2	7,08	270	0,012	0,03

pression (fig. 5 courbe B). Aux valeurs inférieures à 6 dyne/cm, la pression a peu d'influence sur la vitesse du phénomène ainsi définie. Mais celle-ci augmente de plus en plus quand on dépasse cette valeur.

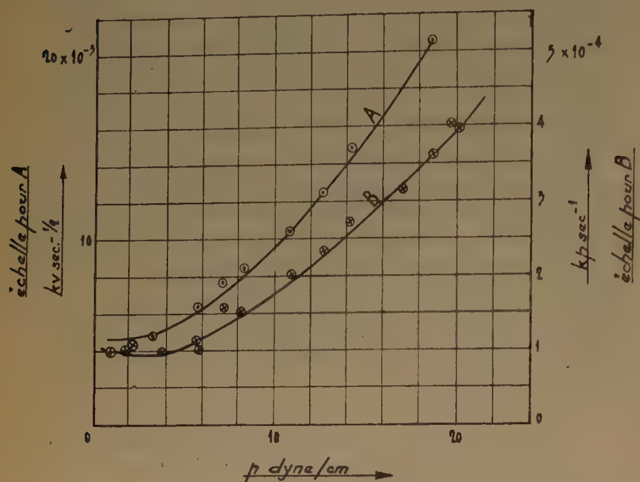


Fig. 5. — Influence de la pression superficielle sur la désorption de l'acide laurique à pression constante ; support HCl 0,01M ; 19,5° C ± 0,5.

V. — SENS PHYSIQUE DES COURBES DE DÉSORPTION [13]

Calculons le nombre de molécules qui désorbent (passent vers le support liquide) par unité de surface et de temps (c'est-à-dire le débit moléculaire superficiel $\varnothing$).

Soient N le nombre de molécules occupant l'aire S, σ l'aire moléculaire, et δ la densité superficielle : $\sigma = 1/\delta$, $S = \sigma N$, le débit moléculaire s'écrit :

$$\varnothing(t) = -\frac{1}{S}\frac{dN}{dt} \qquad (V,\ 1)$$

La pente de la tangente à la courbe de désorption (éq. II, 1) à pression p et température T constantes (c'est-à-dire à σ constant) sera :

$$k(t) = -\frac{d\ ln\ S}{dt} = -\sigma\frac{dN}{S\ dt} \qquad (V,\ 2)$$

De (V, 1) et (V, 2) on tire :

$$k(t) = \sigma\ \varnothing(t) = \frac{\varnothing(t)}{\delta} \qquad (V,\ 3)$$

On voit que la pente changée de signe de la tangente à la courbe de désorption est, au facteur constant σ près, proportionnelle au débit moléculaire.

Dans la partie linéaire de la courbe de désorption, on a :

$$ln\ S = -k_p t + Cte \qquad (V,\ 4)$$

et :

$$\varnothing = k_p\ \delta = cte \qquad (V,\ 5)$$

L'intégration de l'équation (V, 1) nous donne en tenant compte de (V, 2) :

$$ln\ (S/S_0) = -\int_0^t \varnothing(t)\ dt = -\sigma M \qquad (V,\ 6)$$

où :

$$M = \int_0^t \varnothing(t)\ dt. \qquad (V,\ 7)$$

est le nombre de molécules ayant quitté l'unité de surface depuis le début du phénomène.

On peut écrire aussi :

$$ln\ S\ (t) = ln\ S_0 - \sigma M \qquad (V,\ 8)$$

Les ordonnées de la courbe de désorption (telle que je l'ai définie et tracée) représentent à une constante près le produit par l'aire moléculaire du nombre M de molécules ayant traversé 1 cm² de surface depuis le début de l'expérience.

L'examen de la courbe (fig. 2) montre que la désorption commence par un *régime variable (débit décroissant*, partie arrondie AB) et continue par un *régime permanent* (*débit constant*, partie BC rectiligne).

VI. — INTERPRÉTATION. RAPPEL DE QUELQUES QUESTIONS GÉNÉRALES

On ne saurait traiter *a priori* la désorption des films aux surfaces liquides comme un phénomène localisé à la surface, dont la vitesse serait déterminée uniquement par l'état des molécules dans la couche.

On peut supposer qu'après avoir quitté le film, les molécules désorbées s'accumulent provisoirement au voisinage de celui-ci avant de se répartir dans toute la masse du support liquide. Ce processus est déterminé par l'état d'agitation du support : lorsque le liquide est parfaitement calme, il s'agit d'une diffusion ; s'il est agité, les tourbillons peuvent entraîner les molécules désorbées sauf au voisinage de la surface où l'agitation peut être atténuée par frottement (action mécanique).

J'ai tenté d'interpréter le phénomène de désorption en tenant compte : 1. de l'état des molécules dans le film et en solution (équilibre d'adsorption) (voir étude précédente) ; 2. de l'état d'agitation du liquide support dans son sein et dans la zone superficielle ; 3. des processus de transport des molécules, qui dépendent du mouvement du liquide dans ces deux régions.

Mais avant d'entrer dans les détails de l'interprétation, je crois utile de rappeler sommairement quelques notions connues concernant la diffusion la convection.

a) *Courants de convection.* Des échanges de chaleur sont à l'origine de ces courants. Si l'on maintient la face inférieure d'une nappe liquide à une température θ_i plus élevée que la température θ_s de la face supérieure, le débit de chaleur traversant la nappe dépend de la viscosité du liquide, de son épaisseur et de la différence de température $(\theta_i - \theta_s)$. Si cette différence et l'épaisseur de la nappe sont assez faibles et si la viscosité est assez élevée, nous avons affaire à une *conduction* de chaleur à travers un liquide immobile. Mais si l'on augmente la différence de température $(\theta_i - \theta_s)$, à partir d'une valeur critique des courants de convection naissent spontanément dans la masse et la chaleur est alors transmise à la fois par conduction et par convection. Ces courants de convection sont connus depuis Lord RAYLEIGH ([24]) et BÉNARD ([3]).

Si l'on dépasse certaines limites de gradients de température et d'épaisseur de la nappe, les courants deviennent très forts et la transmission de la chaleur se fait en régime turbulent.

BÉNARD employa plusieurs techniques pour étudier la forme des courants de convection dans une nappe de palmitate de cétyle fondu. Il prépara une suspension très diluée de poudres légères (lycopode, gris d'acier ou poudre d'aluminium) et suivit par transparence au microscope, les trajectoires de ces particules. Il remarqua que, si l'épaisseur de la nappe ou la différence de température *n'étaient pas trop grandes*, les courants de convection étaient constitués de tourbillons ou filets de liquide chaud qui remontaient, se refroidissaient à la surface et redescendaient en revenant au point de départ. Ces courants tourbillonnaires sont reproductibles et stables grâce à la viscosité.

Au sein du liquide, le long des filets ascendants ou descendants, il existe des gradients de température orientés vers le haut ou vers le bas. SCHMIDT et MILVERTON ([25]) utilisèrent une méthode réfractométrique pour l'étude des gradients de température en vue de se renseigner sur les courants tourbillonnaires dans une nappe liquide contenue entre deux plaques solides et chauffée par la face inférieure. Leurs expériences vérifient l'existence du mouvement cellulaire et la théorie de ce mouvement : pour un liquide donné, la différence critique de température $(\theta_i - \theta_s)_c$, qui marque le début des courants de convection dans une nappe liquide au repos à l'origine, dépend de la viscosité du liquide et varie très rapidement avec l'épaisseur de la nappe (comme le cube de celle-ci). Par exemple, pour une nappe d'épaisseur égale à 1 cm $(\theta_i - \theta_s)_c$ est de l'ordre de 1° C. Théoriquement dans une nappe liquide limitée inférieurement seulement, des courants de convection peuvent apparaître pour des différences $(\theta_i - \theta_s)_c$ plus faible que dans le cas précédent.

b) *Action mécanique des couches superficielles.* Citons une étude systématique de l'action mécanique de la couche sur le support liquide, faite par R. MÉRIGOUX ([22]).

On fait ruisseler de l'eau le long d'une plaque en verre dans une cuve. Si l'on étale de l'acide oléique à la surface de l'eau dans la cuve, on remarque un épaississement de la nappe près de la base, la hauteur du bourrelet augmentant quand on diminue la vitesse du liquide ou quand on augmente la pression de la couche. Par un procédé de talquage, MÉRIGOUX s'est aperçu que le bourrelet porte à sa surface une couche condensée, tandis que la partie mince de la nappe ruisselante serait couverte d'une couche à l'état gazeux. Il a expliqué la formation du bourrelet à la base de la nappe ruisselante en s'aidant de l'hypothèse de LANDT et VOLMER ([17]) selon laquelle un liquide en écoulement frotte contre un film immobile comme si ce dernier était une plaque solide (frottement sans glissement).

Le mouvement du liquide est ainsi arrêté dans le voisinage immédiat de la couche et un régime de vitesses s'établit à partir de ce plan. Dans le cas des expériences de MÉRIGOUX il n'y a pas de tourbillons dans la nappe : l'écoulement est laminaire. Mais du fait de l'existence du régime des vitesses, il résulte, en présence de la couche, une diminution de la vitesse moyenne d'écoulement de l'eau. Comme le débit doit être le même en tout point de la nappe, la diminution de vitesse en un point se traduit par une augmentation de la section, c'est-à-dire de l'épaisseur de la nappe, ce qui explique la formation du bourrelet. Selon MÉRIGOUX, le bourrelet dépend de la présence d'un film condensé à sa surface.

SCHULMAN et TEORELL ([27]) observèrent qu'une couche d'acide oléique entraîne dans son mouvement, par frottement, une partie du support liquide sous-jacent. Ils en conclurent qu'il existe, solidement liée à la couche superficielle, une couche d'eau dont l'épaisseur, qui serait de l'ordre du dixième de millimètre, varie en fonction de la viscosité du milieu. Mais on peut contester leurs résultats, leur interprétation étant fondée sur des hypothèses incomplètes qui en particulier ne tiennent pas compte du régime des vitesses dans le liquide sous-jacent.

c) *Diffusion dans une tranche liquide* (*). Soit une tranche liquide limitée par deux plans parallèles infinis distants de ε. Choisissons comme origine des abscisses x l'un de ces plans. Tout d'abord le liquide est pur. A un moment donné, que nous

(*) Ces questions mathématiques sont traitées d'une manière détaillée dans : J. DUCLAUX ([8]), Diffusion dans les liquides, *Act. Sci. Ind.* Hermann, Paris (1936) et H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER ([6]), Oxford, Univ. Press, (1947).

prendrons comme origine des temps ($t = 0$), on met la surface $x = 0$ de la tranche au contact d'un réservoir R_1 contenant des molécules solubles pouvant diffuser dans le liquide, et sa surface $x = \varepsilon$ au contact d'un réservoir R_2, contenant le solvant pur (concentration nulle).

Supposons que grâce à un dispositif spécial, les concentrations dans R_1 et R_2 soient maintenues constantes. Nous pouvons admettre que, dès l'origine des temps, un certain nombre de molécules remplissent une région extrêmement étroite au voisinage du plan $x = 0$, formant une solution de concentration c_0. A partir de ce moment, chaque fois qu'une molécule quitte la surface pour diffuser, presque en même temps, une autre molécule quitte le réservoir pour prendre sa place. Ainsi la concentration c_0 garde une valeur constante. A la surface $x = \varepsilon$, le réservoir R_2 enlève au liquide toute molécule qui s'y présente et maintient ainsi en cette surface une concentration nulle.

Les conditions aux limites s'écrivent donc :

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x = 0 & c = c_0 \\ & x > 0 & c = 0 \\ t > 0 & x = 0 & c = c_0 \\ & x = \varepsilon & c = 0 \end{array} \qquad \text{(VI, 1)}$$

A l'intérieur du liquide, la diffusion fait croître la concentration c des molécules. On peut se servir de la théorie de FICK-FOURIER pour exprimer la variation de la concentration instantanée en un point donné en fonction du temps.

Cette théorie admet que le débit de diffusion Φ est proportionnel au gradient de concentration et à la constante de diffusion D :

$$\Phi = - D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x,\, t}$$

Pour la variation avec le temps de la concentration en un point du liquide, on en déduit l'équation connue (à une dimension) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad x > 0 \quad t > 0 \qquad \text{(VI, 2)}$$

dont la solution avec les conditions aux limites (VI, 1) s'écrit :

$$c(x, t) = c_0 \left(1 - \frac{x}{\varepsilon} \right) - 2 \frac{c_0}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n \pi x}{\varepsilon} \exp - \frac{n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \qquad \text{(VI, 3)}$$

De (VI, 2) on déduit l'expression connue du débit superficiel Φ (t)

$$\Phi(t) = - D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{D c_0}{\varepsilon} + 2 \frac{c_0}{\varepsilon} D \sum_1^{\infty} \exp - \frac{n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \qquad \text{(VI, 4)}$$

Ecrivons l'expression du débit sous la forme équivalente :

$$\Phi(t) = c_0 (D/\varepsilon) \sum_{n = -\infty}^{n = +\infty} \exp \left[- \frac{n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] \qquad \text{(VI, 5)}$$

Au début d'une expérience, $t \ll (\varepsilon^2/\pi^2 D)$ les termes de la série sont si serrés que l'on peut la confondre avec une intégrale :

$$\sum_{n = -\infty}^{n = +\infty} \exp \left[- n^2 \frac{\pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- n^2 \frac{\pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] dn = \frac{\varepsilon}{\pi \sqrt{D t}} \cdot \sqrt{\pi} \qquad \text{(VI, 6)}$$

Substituant ce résultat dans (VI, 5), on obtient pour le débit la même expression que dans le cas d'un milieu infini au repos :

$$\Phi(t) = \frac{c_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \qquad \text{(VI, 7)}$$

En effet, tant que les molécules n'ont pas franchi le plan délimitant le liquide en ε les conditions en cette limite ne se font pas sentir et les lois de la diffusion sont celles qui seraient valables pour un milieu infini au repos. Le régime de diffusion où le débit varie en fonction du temps est appelé *régime variable*.

Pour les temps très longs $\left(t \gg \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 D} \right)$, les exponentielles de la série deviennent négligeables par rapport au premier terme de l'équation (VI, 4) et le débit devient (*) :

$$\Phi = \frac{c_0 D}{\varepsilon} \qquad \text{(VI, 8)}$$

Il est indépendant du temps. Il est le même en tout point du liquide : le régime de diffusion est *permanent* ; le nombre de molécules pénétrant par la face en $x = 0$ est égal au nombre de molécules qui quittent la tranche liquide par le plan $x = \varepsilon$. Leur nombre accumulé dans la tranche liquide est *stationnaire* et l'équation (VI, 8) montre que le gradient de concentration c_0/ε est *uniforme* et *indépendant* du temps.

Le nombre de molécules M qui diffuse en régime permanent à travers le liquide pendant un temps t s'écrit :

$$M = c_0 \frac{D}{\varepsilon} t \qquad \text{(VI, 9)}$$

(*) Pour arriver à ce résultat d'une manière moins générale, il suffit d'ajouter aux conditions aux limites, la condition d'une distribution constante (*stationnaire*) des concentrations dans le liquide c'est-à-dire ($dc/dt = 0$). L'équation (VI, 2) s'intègre alors facilement et donne :

$$c = c_0 \left(1 - \frac{x}{\varepsilon} \right).$$

Si l'on tient compte du régime variable depuis le début de l'expérience, le nombre M de molécules ayant diffusé à travers la tranche liquide s'obtient par intégration de (VI, 4) :

$$M = c_0 \frac{D}{\varepsilon} t - 2 c_0 \frac{\varepsilon}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{-n^2\pi^2 Dt}{\varepsilon^2}\right] + \frac{c_0\,\varepsilon}{3} \qquad \text{(VI, 10)}$$

VII. — INTERPRÉTATION. DISCUSSION [13] [28]

Tentons d'analyser le phénomène de désorption.

Imaginons le film monomoléculaire F couvrant le support liquide (fig. 6), le plan de séparation (YZ) étant pris comme origine ($x = 0$). La diminution d'aire de la couche (désorption) est le résultat de deux processus consécutifs : dissolution d'une molécule superficielle du film (A) dans la zone du support liquide immédiatement sous-jacente (B) ; diffusion dans le support (passage de B en C par exemple).

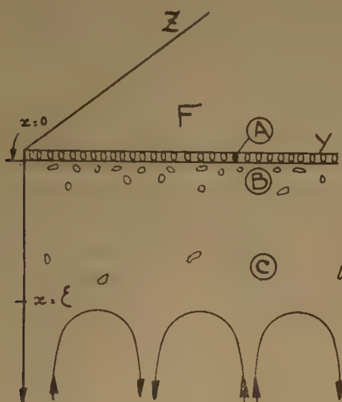


Fig. 6.

Trois hypothèses sont possibles :

1. Les molécules du film F, pour entrer en solution (position B), auraient à surmonter une barrière de potentiel assez élevée. Arrivées en B, elles pourraient soit revenir s'adsorber dans le film F en repassant la barrière de potentiel, soit diffuser (vers C). Si la barrière est assez élevée, la probabilité de diffusion est plus grande que la probabilité de réadsorption. Ce serait alors la vitesse de dissolution, beaucoup plus lente que celle de diffusion à cause de la barrière de potentiel, qui réglerait le phénomène de désorption.

2. La vitesse de dissolution serait grande par rapport à celle de diffusion, en d'autres termes le passage des molécules du film F en solution B se ferait en gravissant une simple « marche » de potentiel, relativement basse, sans barrière. Dans ce cas, ce serait la vitesse de diffusion qui réglerait la vitesse du phénomène.

3. Les deux processus : entrée en solution et diffusion, se feraient avec des vitesses comparables et interviendraient simultanément dans la vitesse de désorption.

L'accumulation, dans le liquide sous-jacent au film, des molécules désorbées, dépend de la nature du processus qui règle la vitesse du phénomène.

Dans le premier cas, la concentration dans la couche liquide immédiatement au-dessous du film serait toujours très petite.

Dans le deuxième cas, cette concentration serait, au bout d'un temps assez court, très voisine de la concentration d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire de la concentration d'équilibre de Gibbs c_a correspondant à la pression p du film.

Dans le troisième cas, cette concentration stationnaire serait toujours inférieure à c_a.

Il est certain que c'est cette troisième hypothèse, plus générale, qui est la plus prudente pour interpréter la courbe de désorption ; cependant, comme nous verrons, il semble bien d'après mes expériences et mes calculs, que pratiquement c'est la diffusion qui régit essentiellement la désorption et que la concentration sous-jacente au film est très voisine de c_a. Les phénomènes semblent s'expliquer très correctement à l'aide de la deuxième hypothèse (*).

(*) Postérieurement à la soutenance de la thèse où le présent travail était exposé, un mémoire a paru concernant un sujet analogue.

Ward et Brooks [31] étudient la diffusion de quelques acides gras légers à travers l'interface eau-toluène. Le corps étudié diffuse à partir de la solution aqueuse dans le toluène. Les auteurs déterminent à l'aide d'une méthode réfractométrique les courbes de distribution du corps dissous en fonction de la distance à l'interface de part et d'autre de cette interface. Les courants de convection sont, en principe, éliminés dans le dispositif expérimental utilisé.

Les observations de Ward et Brooks confirment par ailleurs les hypothèses que j'ai avancées pour interpréter la désorption :

1. Le phénomène de passage à travers l'interface, qui se compose d'une adsorption suivie d'une désorption, serait régi par la diffusion.

2. De chaque côté de la surface, aux erreurs d'expériences près, les concentrations mesurées du corps dissous sont celles d'une solution aqueuse et d'une solution dans le toluène à l'équilibre : leur rapport est égal au coefficient de répartition entre les deux solvants. Selon les auteurs, la méthode employée ne permet pas de détecter des énergies d'activation de passage inférieures à 4-7 Kcal.

Or les expériences de Ward et Brooks ne mettent pas en évidence une barrière de potentiel.

La valeur de 4-7 Kcal serait donc une limite supérieure pour cette barrière.

Toutefois, cette hypothèse qui rend parfaitement compte de la partie arrondie (AB fig 2) de la courbe de désorption, ne saurait expliquer à elle seule la partie rectiligne (BC), et doit être complétée.

Attachons-nous tout d'abord à la partie rectiligne BC (fig. 2). Elle caractérise un *régime permanent* à débit Φ et vitesse de désorption k_p constante (V, 5). Le débit de désorption s'écrit :

$$\Phi = \frac{k_p}{\sigma} = \delta\ k_p \qquad \text{(VII, 1)}$$

Dans le cas de l'hypothèse (2) ci-dessus (désorption régie par la diffusion), un régime permanent ne peut se présenter que si la diffusion a lieu à travers une région d'épaisseur moyenne déterminée et constante ε, et que si le gradient de concentration y est constant. Nous supposerons alors qu'à partir de la profondeur ε du support liquide, des courants de convection (voir VI, *b*) brassent le liquide et maintiennent une concentration uniforme et pratiquement nulle (fig. 6). A l'intérieur de ε, la concentration augmente quand on s'approche de la surface et atteint au contact du film (voir ci-dessus), la valeur de c_a.

Dans ces conditions, le débit de désorption est égal au débit de diffusion en régime permanent qui s'écrit (voir VI, 8) :

$$\Phi = D\frac{c_a}{\varepsilon} \qquad \text{(VII, 2)}$$

De (VII, 1) et (VII, 2), on tire le débit :

$$\Phi = k_p\ \delta = \frac{Dc_a}{\varepsilon} \qquad \text{(VII, 3)}$$

Puis, l'épaisseur ε est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{D}{k_p}\ \frac{c_a}{\delta} \qquad \text{(VII, 4)}$$

Evaluons ε. Tout d'abord calculons D à l'aide de la relation d'Einstein. Soient η la viscosité de l'eau, r le rayon de la molécule d'acide laurique ramenée à une sphère, $D = \frac{RT}{N_a}\ \frac{1}{6\pi\eta r}$ .A20°C, η=0,01poise et r=4Å. On obtient $D = 5{,}8 \times 10^{-6}$ cm²/sec.

Prenons pour exemple une couche de pression superficielle égale à 4 dyne/cm. Selon ADAM (1), l'aire moléculaire $1/\delta$ correspondante est 40×10^{-16} cm²/molécule (*). La concentration d'une solution d'acide laurique en équilibre avec une couche d'adsorption de même pression que le film étudié, est d'après FRUMKIN (9) égale à $6{,}6 \times 10^{14}$ molécules/cm³. Enfin, la vitesse de désorption k_p de la couche étudiée est égale à 0,00013 sec⁻¹. Ces valeurs introduites dans la relation (VII, 4) donnent $\varepsilon \approx 1$ mm.

(*) Le calcul numérique apporté ici ayant été effectué au début du travail, j'ai adopté pour δ et c_a des valeurs mesurées par d'autres auteurs (1, 9).

Or, en régime permanent la région de diffusion d'épaisseur ε contiendrait par cm² de surface $1/2\ (\varepsilon\ c_a) = 3{,}3 \times 10^{13}$ molécules. Evaluons donc le temps approximatif nécessaire pour que le film expulse cette quantité de substance dans les conditions du régime stationnaire, en divisant $\varepsilon\ c_a/2$ par le débit de diffusion (VII, 3). On obtient : $\frac{3{,}3 \times 10^{13}}{38{,}3 \times 10^{9}} \approx 900$ secondes soit 15 minutes.

On retrouve l'ordre de grandeur du temps (15-20 minutes) nécessaire à l'établissement d'un régime permanent, ce qui paraît donner quelque poids à l'hypothèse, assez surprenante au premier abord, d'une épaisseur limite ε (macroscopique) de la couche de diffusion sous-jacente.

Cependant, étant donné la viscosité superficielle élevée du film immobile, il paraît naturel que les courants de convection, qui se produisent toujours à l'intérieur d'un liquide, s'arrêtent à quelque distance de la surface, distance qui dépend de l'intensité de ces courants. Au cas où un léger mouvement subsisterait dans une partie de la région ε, le gradient de concentration (dc/dx) ne serait pas uniforme. La valeur de ε serait un peu différente de celle que j'ai calculée, mais doit rester du même ordre de grandeur.

On verra d'ailleurs au chapitre IX que j'ai pu mettre en évidence directe l'existence d'une zone de liquide immobile, sous-jacente au film.

Pour contrôler immédiatement les hypothèses qui précèdent, on peut faire une expérience très simple : agiter le support liquide soit mécaniquement soit plutôt en augmentant les tourbillons de convection, en créant artificiellement des inégalités de température. Si l'on place une ampoule de très faible puissance (lampe de poche L) sous la cuve C (fig. 7) on augmente l'agitation de convection sans modifier de manière appréciable (< 1° C) la température moyenne du support liquide. La figure 8 montre que la vitesse de la désorption augmente brusquement au moment où l'on allume la lampe (*).

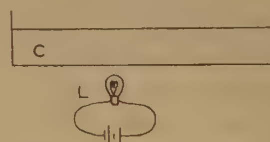


Fig. 7.

(*) D'ailleurs j'ai remarqué au cours de mon travail qu'en diminuant l'épaisseur du support liquide dans la cuve, on abaisse la vitesse de désorption. A la suite de cette remarque, j'ai fait des désorptions sur un support de profondeur standard (12 mm). La reproductibilité des mesures a été ainsi beaucoup améliorée.

L'étude du régime permanent a permis de mettre en évidence le rôle des courants de convection et de la région calme ou *couche de diffusion* au voisinage du film.

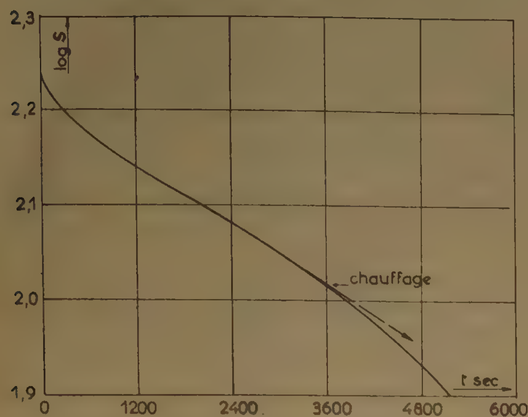


Fig. 8. — Influence de l'agitation sur la désorption de l'acide laurique ; $p = 6$ dyne/cm ; 19° C.

de D plus certaines en rassemblant les résultats d'une série d'expériences de désorption faites sous des *pressions différentes*.

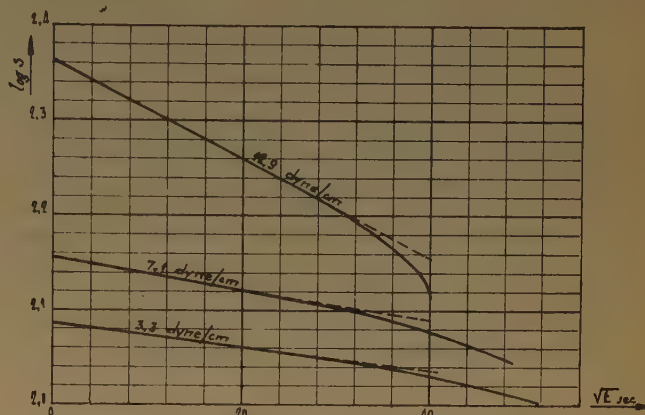


Fig. 9. — Désorption à pression constante de l'acide laurique. Régime variable ; support HCl 0,01M ; 19° C.

Passons à l'interprétation du *régime variable* (partie arrondie AB, fig. 2). Pendant que dure ce régime, les molécules diffusent à travers la région calme et finissent par atteindre la profondeur où elles sont brassées, et il s'établit en fin de compte un gradient de concentration uniforme.

En tenant compte de (VI, 7 et V, 7), la relation (V, 8) prend la forme :

$$ln\ S = ln\ S_0 - 2\frac{c_a}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\pi}}\sqrt{t}, \qquad \text{(VII, 5)}$$

Si les hypothèses faites sont exactes, le début du phénomène de désorption doit donc être représenté par une *ligne droite*, si l'on porte *ln* S en fonction de $\sqrt{t}$. C'est en effet ce que l'on obtient (fig. 9). Nous désignons par k_v la pente de cette droite changée de signe et nous appellerons cette grandeur : *constante de désorption en régime variable.* D'après (VII, 5) on a :

$$k_v = -\frac{d\ ln\ S}{d(\sqrt{t})} = \frac{2c_a}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\pi}} \qquad \text{(VII, 6)}$$

La connaissance de k_v, tirée d'une expérience de désorption sous pression donnée, jointe à la valeur correspondante de c_a, doit donc permettre le calcul de la constante de diffusion D ; les ordres de grandeur obtenus pour D sont convenables, mais, comme on le verra plus loin, on obtient des valeurs

VIII. — INFLUENCE DE LA PRESSION SUPERFICIELLE SUR LA DÉSORPTION

Ce premier essai d'interprétation de la désorption en régime permanent ayant reçu les vérifications rappelées au paragraphe précédent, j'ai entrepris une étude complète et systématique de l'influence de la pression de la couche sur la désorption en régime variable et en régime permanent.

Les expériences, que j'ai faites à des pressions variant entre 1 et 20 dyne/cm, ont montré que la pression superficielle ne paraît pas modifier la durée du régime variable, mais qu'elle agit sur la vitesse de désorption.

Tout se passe donc comme si la désorption suivait la variation (avec la pression) de l'équilibre de Gibbs c_a/δ (on peut supposer que pour des solutions d'acide laurique très diluées, $c_a \approx 10^{-6}$ mole/l, la constante de diffusion D est indépendante de la concentration du milieu).

Etude du régime variable. Constante de diffusion.

La figure 9 donne quelques exemples de désorption sur un même support à la même température, mais à diverses pressions : 3,3 ; 7,1 et 12,9 dyne/cm. Il est évident que la désorption augmente avec la pression p du film ; la variation de k_v en fonction de p est représentée par la courbe A figure 5.

Remplaçons dans (VII, 6) c_a/δ par K_d dont j'examinerai tout à l'heure les variations en fonction de la pression :

$$k_v = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \times K_d \qquad \text{(VIII, 1)}$$

L'étude des solutions d'acide laurique dans HCl 0,01 M à 21° C (mémoires I et II) a permis de déterminer expérimentalement les valeurs de c_a (courbe d'adsorption) et de δ (isotherme) en fonction de la pression superficielle dans la couche. A l'aide de ces données, j'ai calculé la variation de K_d en fonction de p. La courbe I (fig. 10) représente les valeurs obtenues à partir de la courbe d'adsorption de Frumkin (mém. II, fig. 2, courbe II) et de l'isotherme (mém. I, fig. 19, courbe II). La courbe II (fig. 10) a été tracée de même à l'aide de la courbe d'adsorption que j'ai obtenue moi-même (mém. II, fig. 2, courbe I). La figure 10 montre que dans la limite des pressions étudiées, le coefficient de désorption croît avec la pression. Ceci confirme le sens du phénomène prévu par l'équation (VIII, 1).

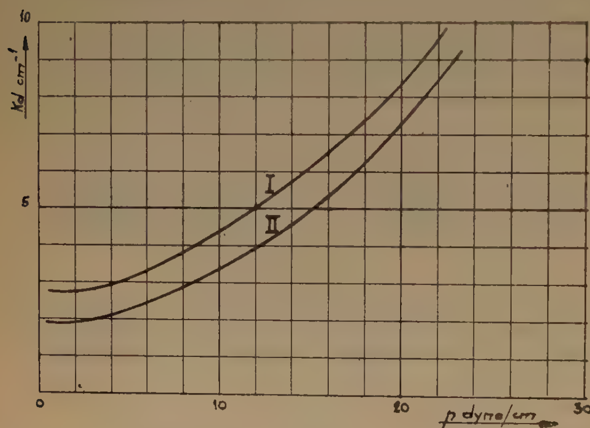


Fig. 10. — Equilibre de désorption de l'acide laurique. 20° C. *I*) données présent travail et Frumkin ; *II*) données présent travail.

Si pour différentes pressions on porte k_v en fonction de K_d, on doit, d'après (VIII, 1), obtenir une droite passant par l'origine (en admettant que la constante de diffusion est indépendante de la concentration très faible dans la couche de diffusion). C'est à peu près ce que donne l'expérience (fig. 11). La droite I est tracée d'après la courbe I (fig. 10) ; la droite II, qui passe effectivement par l'origine, à partir de mes propres données expérimentales (courbe II, fig. 10).

Ce raisonnement permet de calculer D. La pente de la droite I donne pour la constante de diffusion

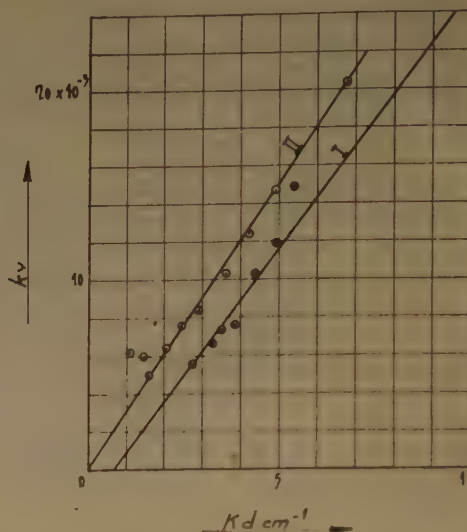


Fig. 11. — Variation de la vitesse de désorption avec le coefficient de désorption. Régime variable. *I*) données présent travail et Frumkin ; *II*) données présent travail.

de l'acide laurique : $D = 5{,}7 \times 10^{-6}$ cm²/sec ; la pente de la droite II donne la valeur plus vraisemblable :

$$D = 7{,}4 \quad 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Le tableau II permet de comparer les différentes valeurs trouvées pour la constante de diffusion de l'acide laurique ou des laurates.

Tableau II

	$D \times 10^6$ cm²/sec	t° C	Substances
Mc Bain et al. (21)	8,1	25° C	K laurate
Lamm et al. (16)	7,5	20° C	Na laurate
Désorption (13)	5,7	19° C	Ac. laurique
Présent travail	7,4	19° C	Ac. laurique
calc. (formule d'Einstein)	5,8	19° C	Ac. laurique

Le tableau montre que les valeurs de la constante de diffusion calculée ou mesurées par trois méthodes différentes, sont très voisines. Si l'on utilise les valeurs du coefficient de désorption K_d obtenues au cours de mon travail, l'accord entre l'expérience et la théorie est meilleur et la valeur ainsi obtenue concorde très bien avec celle que Lamm et Högberg (16) ont trouvée pour l'ion laurate,

Etude du régime permanent. Epaisseur de la couche de diffusion.

La vitesse de désorption k_p en régime permanent croît avec la pression p du film. La courbe B de la figure 5 représente la variation de k_p avec p.

La relation (VII, 3) donne pour k_p :

$$k_p = \frac{c_a}{\delta} \frac{D}{\varepsilon} \quad \text{(VIII, 2)}$$

où ε représente l'épaisseur de la couche de diffusion que nous supposerons indépendante de la pression du film (*).

Remplaçons c_a/δ par K_d :

$$k_p = K_d \frac{D}{\varepsilon} \quad \text{(VIII, 3)}$$

Si l'on porte pour différentes pressions les valeurs de k_p en fonction de K_d on doit trouver une droite passant par l'origine. La pente permet de calculer l'épaisseur ε, si l'on connaît la valeur de D.

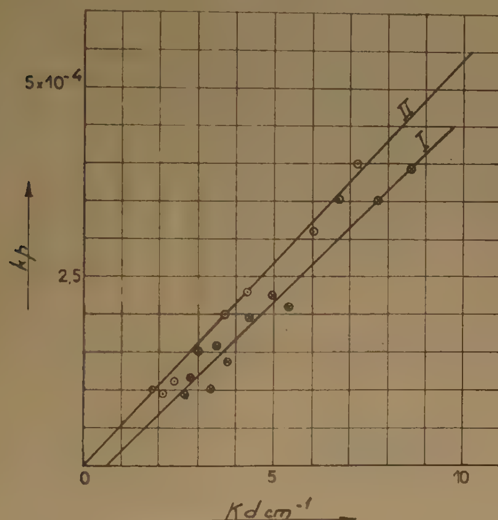


Fig. 12. — Variation de la vitesse de désorption avec le coefficient de désorption. Régime permanent. *I*) données présent travail et FRUMKIN ; *II*) données présent travail.

En utilisant les deux séries de valeurs de K_d (fig. 10, courbes I et II) on obtient (fig. 12) une droite I qui passe au voisinage de l'origine et qui donne en posant $D = 5{,}7 \times 10^{-6}$ cm²/sec, $\varepsilon = 0{,}8$ mm, et à partir de mes propres résultats, une droite II qui passe par l'origine et qui donne en posant $D = 7{,}45 \times 10^{-6}$ cm²/sec, $\varepsilon = 1{,}2$ mm.

(*) NERNST [23] et BRUNNER [5] furent les premiers à faire appel à l'image d'une couche de diffusion. Ces auteurs étudièrent la vitesse de dissolution des cristaux dans un solvant *fortement agité*. L'épaisseur de la couche de diffusion est alors très faible et le régime permanent atteint aussitôt après le début de l'expérience. Ces auteurs n'observèrent donc pas le régime variable.

Ces deux valeurs de l'épaisseur de la couche diffusée sont du même ordre de grandeur que celle qui a été trouvée par un calcul différent au chapitre VII.

IX. — MISE EN ÉVIDENCE DE LA COUCHE DE DIFFUSION

On dégraisse au benzène de la poudre d'aluminium et on prépare une suspension qu'on place dans la cuve (fig. 13). On dépose un film d'acide

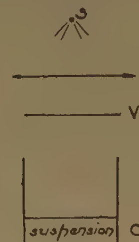


Fig. 13.

myristique, dont la concentration est élevée, à la surface de la suspension. On envoie un faisceau de rayons lumineux verticaux parallèles à travers la cuve C (O est un condensateur et V une plaque de verre catathermique). On regarde horizontalement. L'aspect de la suspension est brillant. Sous la surface du liquide, fortement illuminé, on remarque une région noire ; c'est la région calme ε (fig) 14.

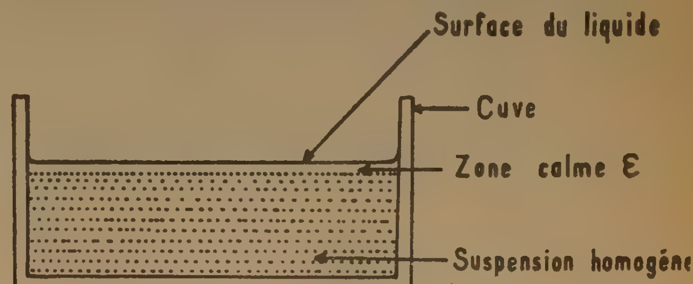


Fig. 14.

que la poudre d'aluminium a quittée par sédimentation. En dessous les courants de convection entraînent la poudre et la maintiennent en suspension. Le phénomène subsiste pendant plusieurs heures. La région noire disparaît si l'on agite le liquide. L'épaisseur de la région calme est d'environ 0,5 mm, du même ordre de grandeur que la valeur obtenue à partir de la désorption.

Par une étude de l'adsorption de cations sur une couche d'acide stéarique, LANGMUIR et SCHAEFFER [18] ont mis en évidence la formation d'une couche de diffusion au contact du film. L'épaisseur

de cette couche formée à partir d'un support liquide *fortement agité* était de 0,013 mm.

Dans une étude de l'électrolyse des sels métalliques GLASSTONE [10] montre l'existence d'une couche de diffusion macroscopique (0,5 mm) au voisinage des électrodes.

On constate donc que l'agitation du liquide support et la diffusion peuvent jouer un rôle important quand il s'agit de l'adsorption aux surfaces liquides. Quant à l'écart entre l'ordre de grandeur de l'épaisseur de couche trouvé par LANGMUIR et SCHAEFFER d'une part, par GLASSTONE et moi-même d'autre part, il s'expliquerait parfaitement par les différentes conditions d'agitation du liquide.

X. — FACTEURS INDÉPENDANTS DE LA PRESSION DE LA COUCHE ET CARACTÉRISANT LA DÉSORPTION.

Divisons la vitesse de désorption k_p en régime permanent par la vitesse de désorption en régime variable k_v. De (VIII, 2) et (VIII, 1) :

$$R_L = \frac{k_p}{k_v} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{D}}{\varepsilon} \qquad (X, 1)$$

A une température donnée, R_L est fonction du coefficient de diffusion D et par suite, de la taille des molécules ; il dépend également de l'épaisseur ε de la couche de diffusion, donc de l'état d'agitation du support. *Si l'interprétation que j'ai donnée des phénomènes de désorption est exacte,* on doit trouver dans une série d'expériences une valeur de R_L indépendante de la pression. La figure 15 représente les valeurs de R_L en fonction de la pression pour des désorptions faites à des pressions variant de 3,3 à 19 dyne/cm. Les valeurs se situent autour d'une moyenne de 0,018 ± 0,003 sec$^{-1/2}$.

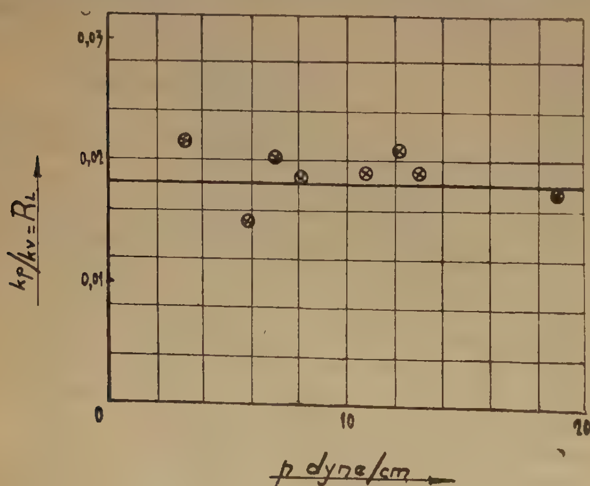


Fig. 15. — Variation du rapport R_L avec la pression superficielle.

XI. — CALCUL THÉORIQUE DES COURBES DE DÉSORPTION $k_p(p)$ ET $k_v(p)$

Energie d'interaction.

La variation de la vitesse de désorption peut être calculée et portée en fonction de la pression lorsqu'on connaît la variation correspondante du coefficient d'équilibre de désorption K_d. Selon J. GUASTALLA [14], cette variation est créée par l'interaction entre les molécules du film, interaction qui se mesure par l'énergie d'expulsion W_e qui varie avec la pression. L'interaction des molécules dissoutes est négligeable, aux concentrations très faibles de nos expériences. Soit p_s la « pression superficielle supplémentaire » (écart à la loi des gaz parfaits). $p_s = p - kT\delta$. GUASTALLA a montré que l'énergie d'expulsion W_e (p) a pour valeur :

$$W_e(p) = \int_0^{p_s(\sigma_1)} \sigma dp_s \qquad (XI, 1)$$

Par ailleurs mes mesures ont montré qu'une couche à pression $p_o = 12{,}9$ dyne/cm a une pression supplémentaire nulle $p_s = 0$. Appelons en ce point W_e (p_o) l'énergie d'expulsion par molécule (énergie qui n'est pas nulle *a priori*) ; si p_o est la pression de référence, la variation avec la pression p, de l'énergie d'expulsion par molécule ΔW_e (p, p_o) sera :

$$\Delta W_e(p, p_o) = W_e(p) - W_e(p_o) = \int_0^{p_s} \sigma\, dp_s \qquad (XI, 2)$$

On porte d'abord, (fig 16), σ en fonction de p_s et on intègre graphiquement ensuite pour tirer ΔW_e (p, p_o).

La courbe de la figure 17 représente ΔW_e (p, p_o) en fonction de la limite p.

Passons à l'équilibre d'adsorption d'une couche à pression p, qui s'écrit :

$$Ac_a = \delta \exp\left[-(W_o - W_e(p))/kT\right]$$

W_o étant l'énergie de désorption par molécule du film gazeux. On a donc :

$$K_d = \frac{c_a}{\delta} = \frac{1}{A} \exp\left[-\frac{W_o - W_e(p)}{kT}\right] \qquad (XI, 3)$$

Des équations (XI, 2 et 3, et VIII, 1 et 2) on tire les vitesses de désorption d'une couche à pression p :

$$k_p(p) = k_p(p_o) \exp\left(\frac{\Delta W_e(p, p_o)}{kT}\right) \qquad (XI, 4a)$$

$$k_v(p) = k_v(p_o) \exp\left(\frac{\Delta W_e(p, p_o)}{kT}\right) \qquad (XI, 4b)$$

Les courbes en pointillé (fig. 18 et 19) représentent les courbes théoriques de k_v et k_p en fonction de la pression. Les traits pleins représentent les résultats expérimentaux.

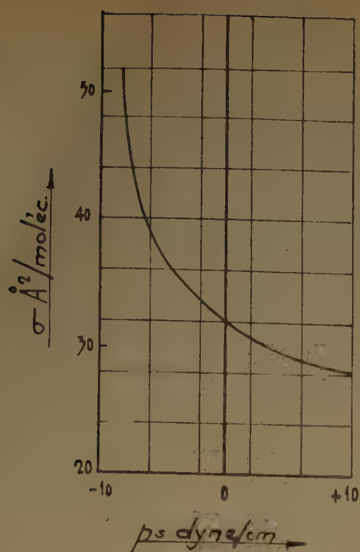


Fig. 16.

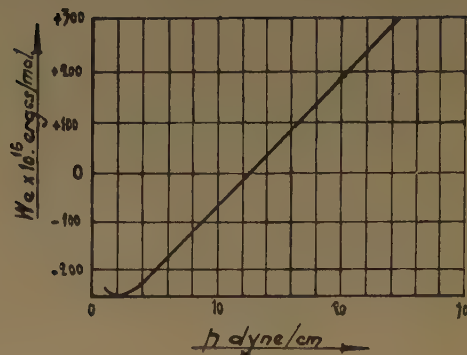


Fig. 17. — Acide laurique. Energie d'expulsion à 20° C.

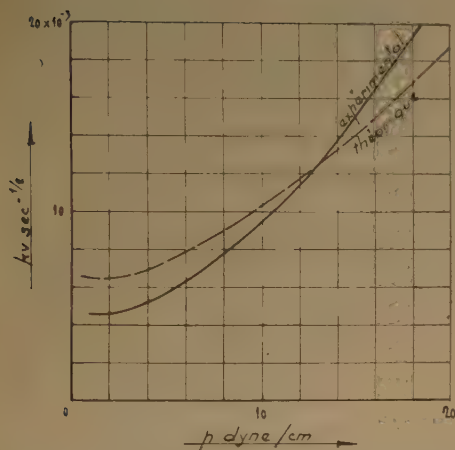


Fig. 18. — Influence de la pression sur la désorption à pression constante. Courbes expérimentale et calculée. (Régime variable.)

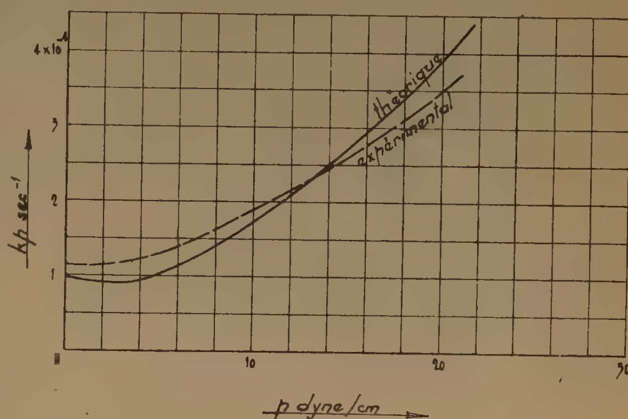


Fig. 19. — Influence de la pression sur la désorption à pression constante. Courbes expérimentale et calculée. (Régime permanent).

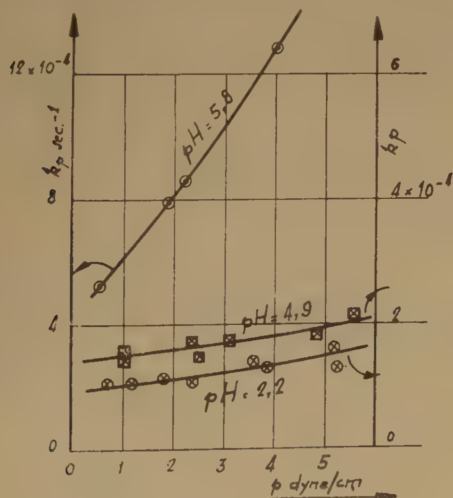


Fig. 20. — Influence du pH sur la désorption de l'acide laurique à pression constante.

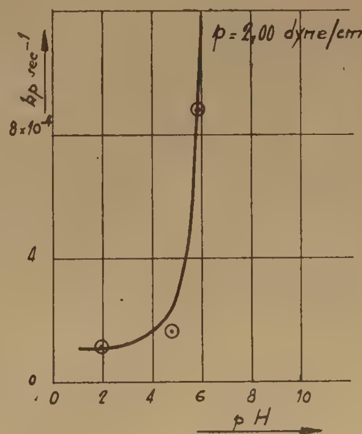


Fig. 21. — Influence du pH sur la désorption d'une couche à 2 dyne/cm.

Bien qu'il y ait un écart entre les courbes expérimentales et théoriques, l'accord n'est pas mauvais. La courbe théorique rend compte notamment du palier initial que l'on observe sur les courbes A et B de la figure 5.

XII. — INFLUENCE DU pH SUR LA DÉSORPTION

J'ai fait quelques mesures de désorption de couches maintenues sous pression constante à la surface d'un support d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique à diverses concentrations : aux pH 2,0 ; 4,9 et à la surface de l'eau distillée : pH 5,8.

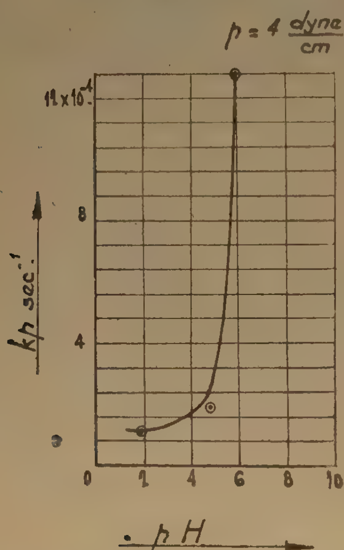


Fig. 22. — Influence du pH sur la désorption d'une couche à 4 dyne/cm.

A pression donnée, les courbes de désorption gardent le même aspect à tous les pH, mais les vitesses de désorption augmentent quand le pH augmente (fig. 20). Choisissons le cas du régime permanent et représentons en fonction du pH la vitesse de désorption d'une couche maintenue sous pression constante ($p = 2$ dyne/cm, fig. 21 et $p = 4$ dyne/cm, fig. 22). L'accroissement de la vitesse de désorption de l'acide laurique est important entre pH = 5 et pH = 6.

a) *Interprétation.*

En vue de généraliser à d'autres pH l'interprétation des lois établies lors de l'étude de la désorption des couches maintenues sous pression constante sur un support de pH égal à 2,0 (HCl 0,01 M, chapitres précédents), j'admets que, dans le domaine des pH envisagés :

I. La désorption est toujours régie par la diffusion qui a lieu à travers une « couche de diffusion » située sous le film ; la vitesse de désorption en régime permanent est donnée par $k_p = K_d \frac{D}{\varepsilon}$.

II. Le pH ne joue pas sur l'épaisseur ε.

III. Le pH joue uniquement sur le coefficient d'équilibre de désorption ($K_d = c_a/\delta$) ou d'adsorption ($K_a = \delta/c_a$).

A. Influence du pH sur l'équilibre de désorption et d'adsorption.

On ne saurait juger de l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption d'un électrolyte faible (comme l'acide laurique) sans tenir compte de la variation de l'ionisation de cet acide en fonction du pH. On sait qu'un acide gras en solution aqueuse se dissocie partiellement en ions :



$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+$$

où R représente une chaîne paraffinique droite du type $CH_3 — (CH_2)_n^-$.

Soit K la constante d'équilibre de dissociation du groupe carboxyle ; si la solution est assez diluée, la relation classique d'Ostwald s'écrit :

$$K = \frac{(RCOO^-)(H^+)}{(RCOOH)} \qquad (XII, 1)$$

La valeur de la constante de dissociation des acides gras est sensiblement indépendante de la longueur de la chaîne paraffinique R. Ainsi les valeurs à 25° de la constante d'équilibre de dissociation sont égales à $1,86 \times 10^{-5}$ pour l'acide acétique, $1,4 \times 10^{-5}$ pour l'acide propionique, $1,48 \times 10^{-5}$ pour l'acide butyrique ; $1,6 \times 10^{-5}$ pour l'acide valérique. On voit que pour les trois derniers acides, la constante d'équilibre varie très peu autour de la valeur $1,5 \times 10^{-5}$ dont je ferai usage par la suite.

Le rapport de la concentration des ions à celle des molécules non-dissociées est d'après l'équation précédente :

$$\frac{(RCOO^-)}{(RCOOH)} = \frac{K}{(H^+)} \qquad (XII, 2)$$

Si l'on introduit dans une solution de concentration donnée d'acide gras des corps susceptibles de modifier le pH, le rapport $(RCOO^-)/(RCOOH)$ varie, K étant indépendant de ces modifications tant que la solution est assez diluée.

Par contre, le degré de dissociation d'un acide gras ainsi que le pH à la surface ne sont pas encore

bien définis ; mais il est probable que si, en faisant varier le pH d'une solution, on modifiait l'état d'ionisation des molécules de la couche, l'isotherme de celle-ci changerait.

J. Guastalla ([12]) a montré que les isothermes des couches condensées d'acide myristique étalées sur des supports dont le pH variait entre celui de l'eau distillée et la valeur 1, étaient indépendantes du pH. J. Guastalla et J. Michel ([15]) ont fait la même observation pour les couches d'acide myristique à l'état gazeux sur des supports liquides dans le même domaine des pH (*).

Calculons alors la variation du coefficient de désorption $K_d = c_a/\delta$ d'une couche maintenue à pression donnée à la surface d'un support liquide, dont on fait varier le pH, tout en restant dans le domaine où l'ionisation superficielle n'intervient pas. Comme à pression donnée δ ne varie pas avec le pH, le coefficient d'équilibre de désorption K_d varie proportionnellement à c_a qui est la concentration de la couche de solution immédiatement sous-jacente.

Admettons que cette concentration est égale à la somme des concentrations des ions et des molécules non dissociées d'acide gras, c'est-à-dire :

$$c_a = (\mathrm{RCOOH}) + (\mathrm{RCOO^-}) \qquad \text{(XII, 3)}$$

en équilibre avec la couche de concentration superficielle δ. Eliminons $(\mathrm{RCOO^-})$ entre (XII, 2) et (XII, 3) :

$$c_a = (\mathrm{RCOOH}) \left[1 + \frac{K}{(H^+)}\right]$$

et on obtient :

$$K_d = \frac{(\mathrm{RCOOH})}{\delta} \left[1 + \frac{K}{(H^+)}\right] \qquad \text{(XII, 4)}$$

Cette expression nous donne une loi théorique de variation de l'équilibre de désorption avec la concentration des ions hydrogène de la solution.

B. Loi de variation de la vitesse de désorption avec le pH.

Remplaçons la valeur du coefficient de désorption K_d dans l'expression de la vitesse de désorption k_p, on obtient :

$$k_p = \frac{D}{\varepsilon} \times \left(\frac{\mathrm{RCOOH}}{\delta}\right) \left[1 + \frac{K}{(H^+)}\right] \qquad \text{(XII, 5)}$$

Or, il semblerait (tableau II) que, au moins entre les pH 2 et 5,8, D ne dépend pratiquement pas de l'état d'ionisation de la molécule en solution. Nous venons de voir qu'à pression donnée, δ est indépendant du pH, et j'ai admis qu'il en était de même de ε. Introduisons dans (XII, 5) la valeur de la constante de dissociation $K = 1,5 \times 10^{-5}$, nous obtenons :

$$k_p = \text{cte} \times (\mathrm{RCOOH}) \left[1 + \frac{1,5 \times 10^{-5}}{(H^+)}\right] \qquad \text{(XII, 6)}$$

En solution acidulée (HCl 0,01 M) la concentration en ions hydrogène est égale à 10^{-2} et nous pouvons négliger à 0,01 % près le deuxième terme de la parenthèse de (XII, 6) (la solution ne contient pratiquement pas d'ions) et :

$$k_p(\mathrm{HCl,\ 0,01\ M}) = \left[\frac{(\mathrm{RCOOH})}{\delta}\right] \times \frac{D}{\varepsilon}$$

Si l'on diminue la concentration des ions hydrogène du support, la vitesse de désorption croît par rapport à la vitesse que nous venons de calculer pour pH = 2 et que nous désignons par k_{po}.

$$k_p = k_{po} \left[1 + \frac{1,5 \times 10^{-5}}{(H^+)}\right] ; \qquad \text{(XII, 5a)}$$

comme $(H^+) \approx 10^{-pH}$ on a finalement :

$$k_p \approx k_{po}\ (1 + 1,5 \times 10^{-5} \times 10^{pH}) \qquad \text{(XII, 5b)}$$

J'ai calculé par cette formule, pour les couches d'acide laurique désorbant sur des supports de différents pH vers 20° C, la courbe théorique de variation de la vitesse de désorption en fonction du pH (courbes fig. 21 et 22). L'accord avec l'expérience est bon.

Décomposons le phénomène de désorption d'une couche d'acide gras, désorption accompagnée d'ionisation. On pourrait admettre qu'il y a d'abord immersion de la molécule et que la dissociation a lieu ensuite. Par rapport à la lente diffusion qui entraîne les deux espèces d'unités cinétiques, on peut considérer la désorption et la dissociation comme instantanées.

Il en résulte que l'augmentation de la vitesse de désorption avec le pH n'est pas la conséquence d'une augmentation de vitesse de dissolution, mais un accroissement de la concentration totale d'équilibre c_a, accroissement dû au fait que les ions d'acides gras s'adsorbent en surface plus difficilement que les molécules non dissociées des mêmes acides (*).

XIII. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DÉSORPTION

Deux autres séries de mesures sur la désorption des couches d'acide laurique maintenues à pression constante ont été effectuées aux températures : 24° C et 28,5° C.

(*) Par contre, si les supports sont alcalins, on remarque à partir de pH = 6,5 un changement dans les formes des isothermes, le changement pouvant indiquer une modification de l'état d'ionisation des molécules de la couche.

(*) Depuis ce travail, M. G. Langlois a étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption de l'acide laurique. Ses résultats non encore publiés semblent confirmer cette hypothèse.

J'ai tracé (fig. 23), à titre d'exemple, les courbes de désorption de trois couches maintenues à peu près à la même pression (7,1 ; 6,8 ; 7,0 dyne/cm) mais à des températures différentes (19° C, 24° C et 28,5° C). L'allure des courbes ne change pas avec

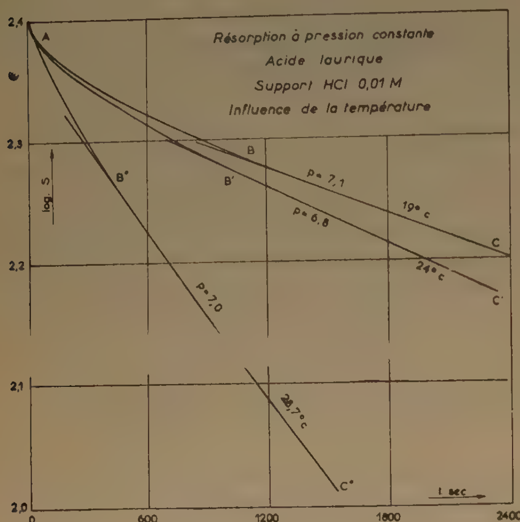


Fig. 23.

la température, mais on remarque en même temps qu'une rapidité plus grande du phénomène permanent (pente de B'C' supérieure à celle de BC, pente de B''C'' supérieure à celle B'C') un *raccourcissement du régime variable* (AB plus long que AB' et AB' plus long que AB'').

Sur la figure 24, j'ai représenté à titre de comparaison trois courbes donnant la variation de la vitesse de désorption des couches d'acide laurique étalées sur HCl 0,01 M en *fonction de la pression* à trois températures : 19° C, 24° C, 28° 5 C.

On voit que la vitesse de désorption k_p d'une couche, à pression et à pH donnés, croît avec la température.

Considérons l'expression :

$$k_p = \frac{c_a}{\delta} \frac{D}{\varepsilon}$$

L'élévation de température favorise l'équilibre de désorption c_a/δ, augmente la constante de diffusion ainsi que l'intensité des tourbillons qui règle l'épaisseur ε de la couche de diffusion. Ces trois facteurs jouent dans le même sens et ont pour effet de diminuer la durée du régime variable (fig. 23).

Pour *augmenter* cette dernière, on peut diminuer l'importance des courants de convection en utilisant un support liquide de faible épaisseur (5 mm).

Dans ces conditions, j'ai observé que la durée du régime augmente d'une manière appréciable. Comme l'influence de la température sur la constante de diffusion est connue, on pourrait alors étudier l'influence de la température sur l'équilibre de désorp-

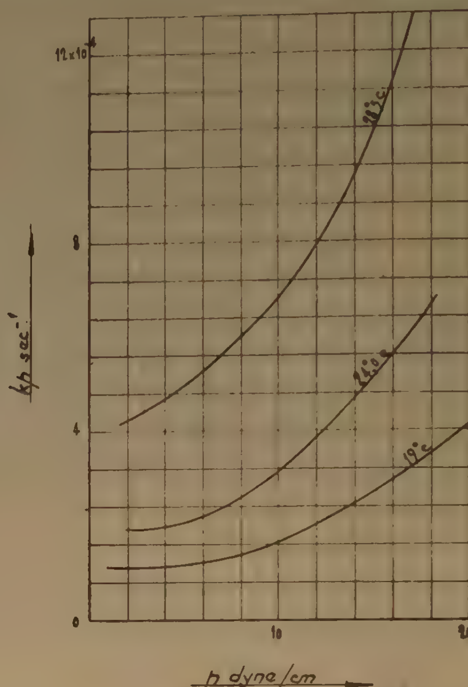


Fig. 24. — Influence de la température sur la désorption à pression constante de l'acide laurique. Support HCl, 0,01M.

tion, car le coefficient d'équilibre est lié à la constante de désorption en régime variable k_v par la relation :

$$k_v = (2/\sqrt{\pi}) K_d \sqrt{D}$$

d'où :

$$K_d = \frac{k_v \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{D}} \qquad \text{(XIII, 1)}$$

XIV. — DÉSORPTION DES COUCHES D'ACIDE MYRISTIQUE [29]

L'acide myristique peut être considéré comme donnant des couches superficielles stables.

Le domaine d'étude de la désorption est peu étendu : en effet pour des pressions inférieures à 5 dyne/cm, les films sont très peu solubles et aux pressions supérieures à 14 dyne à 20° C, les couches pourraient se trouver à l'état métastable (liquide-

lâche au lieu de liquide-serré) et évoluer pendant quelque temps par suite de transformations d'état superficiel.

Si l'on travaille dans les mêmes conditions de température et de pH que pour l'acide laurique, l'allure des courbes de désorption de l'acide myristique (fig. 25, courbe A) reste la même que celle de l'acide laurique (fig. 2).

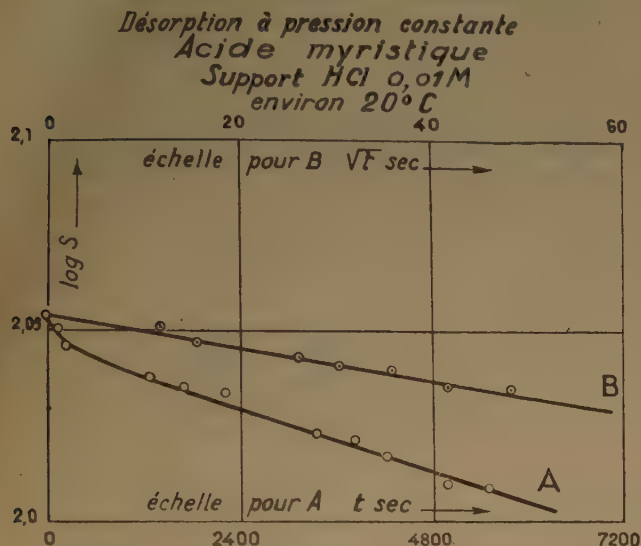


Fig. 25.

Mais le phénomène est plus lent. On retrouve, pendant la durée du régime variable, une loi de désorption parabolique : le logarithme de l'aire du film varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps (fig. 25, courbe B).

La constante de désorption en régime variable est $k_v = 9{,}7 \times 10^{-4}$ sec $^{-\frac{1}{2}}$. La désorption se fait ensuite sous régime permanent de vitesse $k_p = 1{,}5 \times 10^{-5}$ sec^{-1}. Pour cette expérience le rapport R_M équation (X, 1) est :

$$R_M = \left(\frac{k_p}{k_v}\right) = (1{,}6 \pm 0{,}2) \times 10^{-2}$$

a) *Constante de diffusion et équilibre de désorption d'un corps pratiquement insoluble* (acide myristique).

On supposera que la nature de la substance étalée en couche superficielle n'intervient pas dans la formation de la couche de diffusion et de son épaisseur ε. Si alors on calcule le rapport des constantes R_M et R_L des acides myristique et laurique on obtient :

$$\frac{R_M}{R_L} = \sqrt{\frac{D_M}{D_L}} = \frac{(1{,}6 \mp 0{,}2)\ 10^{-2}}{(1{,}8 \mp 0{,}2)\ 10^{-2}} = 0{,}9 \pm 0{,}2$$

ce qui donne pour la constante de diffusion de l'acide myristique une valeur inférieure à celle de l'acide laurique. La précision de cette détermination n'est pas suffisamment bonne et nous admettons que $D_M = D_L$ pour le calcul qui suit, calcul qui est une évaluation d'ordre de grandeur.

Calculons l'équilibre de désorption K_d de la couche d'acide myristique. Pour cela de (VIII, 1) :

$$\frac{k_{vL}}{k_{vM}} = \frac{K_{dL}}{K_{dM}} \sqrt{\frac{D_L}{D_M}}$$

Remplaçons k_{vL}, k_{vM} et D_M/D_L par leurs valeurs à $p = 10$ dyne/cm par exemple :

$$k_{vL} = 9{,}5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-\frac{1}{2}}$$

$$k_{vM} = 9{,}7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sqrt{D_M/D_L} = 1$$

On trouve à cette pression :

$$\frac{K_{dL}}{K_{dM}} = \frac{9{,}5 \times 10^{-3}}{9{,}7 \times 10^{-4}} \qquad \text{(XIV, 1)}$$

Comme les isothermes des couches des deux acides sont très voisines (*) et comme il s'agit d'un calcul d'ordre de grandeur, on peut admettre qu'à pression donnée ($p = 10$ dyne/cm), les densités superficielles δ_L et δ_M sont à peu près les mêmes ; on en déduit :

$$\frac{c_{aL}}{c_{aM}} = 9{,}8$$

Ce résultat exprime que la tensioactivité d'une solution d'acide myristique (à 14 atomes de carbone) est environ dix fois plus grande que celle d'une solution d'acide laurique (à 12 atomes de carbone). La loi de TRAUBE (voir mémoire II) semblerait donc pouvoir s'appliquer aussi à l'acide myristique, mais avec un coefficient supérieur à celui obtenu à partir de l'étude des solutions diluées.

Stabilité des couches superficielles d'étalement.

L'étude de la désorption des couches maintenues sous pression constante aux surfaces liquides a montré que, soit pour des molécules comme l'acide laurique ou l'acide myristique, soit pour des ions comme le laurate, la désorption est régie par la diffusion à travers une région calme appelée couche de diffusion, siège d'un gradient de concentration. De ce fait, il régnerait dans une couche très mince

(*) Si les isothermes des deux couches comparées sont très voisines, l'énergie d'expulsion des deux sortes de molécules a sensiblement la même valeur et selon J. GUASTALLA [14] la variation, lorsqu'on allonge la chaîne, du coefficient de désorption dépend alors uniquement du travail d'immersion de la chaîne, W_0.

au voisinage immédiat du film une concentration sensiblement égale à c_a d'équilibre de GIBBS.

Si nous considérons alors une substance moins soluble que l'acide myristique (par exemple l'acide palmitique à 16 atomes de carbone), ses couches superficielles seront plus stables parce que c_a est plus petit et par conséquent le nombre de molécules qui *diffuse* par unité de temps et de surface est très réduit.

Ainsi la désorption des films d'acide gras m'a conduit à une conception nouvelle de la stabilité de leurs films, conception qui peut remplacer l'idée couramment admise jusqu'ici. On affirmait en général que les films sont stables si la vitesse de *dissolution* de leurs molécules est nulle.

Ma conception d'un film stable en équilibre de GIBBS avec la zone de diffusion dont la concentration maximum est extraordinairement faible a servi à Mme GUASTALLA dans ses études sur le mouillage des solides par de l'eau surmontée de couches monomoléculaires de divers acides.

XV. — DÉSORPTION DES COUCHES SUPERFICIELLES SOLUBLES MAINTENUES A AIRE CONSTANTE (30)

Ayant étalé sur de l'eau acidulée (HCl, 0,01 M à 21° C) des couches superficielles d'acide laurique, j'ai étudié en fonction du temps les variations de la *pression superficielle* de cette couche maintenue à aire constante (*). A cet effet j'ai suivi la pression superficielle à l'aide du manomètre de J. GUASTALLA (mémoire I). La figure 26 représente la désorption (pression en fonction du temps) de la couche superficielle entre 5 et 2 dyne/cm.

a) *Interprétation* . Admettons : 1. qu'il y a toujours équilibre entre le film et la couche de solution sous-jacente de concentration instantanée c_a ; 2. que la vitesse de variation de c_a est faible.

Soit D la constante de diffusion, t le temps, p la pression de la couche superficielle, δ sa concentration en molécules par cm² et $K_d = c_a/\delta$ le coefficient de désorption qui peut varier avec la pressoin. J'ai cherché en fonction du temps, la variation de la densité superficielle de la couche dont la désorption est régie par la diffusion dans le support liquide sous-jacent (support supposé pur à l'instant zéro de l'expérience et d'épaisseur infinie) (voir chap. VII). Dans les hypothèses (1 et 2), si le coefficient de désorption K_d est pratiquement constant pendant que la pression de la couche varie faiblement, la dérivée — $(d\delta/dt)$, débit moléculaire instantané par unité de surface, peut s'écrire avec une bonne approximation :

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{c_a(t)\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} = -\frac{1}{K_d}\frac{d c_a}{dt} \qquad (XV, 1)$$

soit en intégrant :

$$-\ln\frac{c_a}{c_{a0}} = \frac{2K_d\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} = -\ln\frac{\delta}{\delta_0} \qquad (XV, 2)$$

Or l'état « liquide lâche » de la couche de l'acide laurique à 20° C peut, de 1,5 à 22 dyne/cm, être représenté empiriquement d'une façon correcte par la relation :

$$\ln p = \ln A + 5{,}35 \ln \delta \qquad (XV, 3)$$

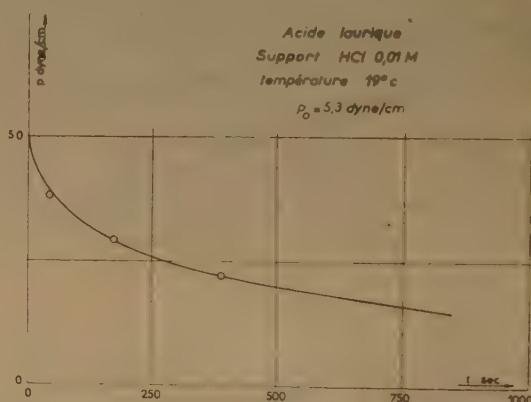


Fig. 26. — Désorption à aire constante ; théorie ; — expérience.

Si l'on élimine $\ln \delta$ entre (XV, 3 et XV, 2), on trouve pour la variation de la pression en fonction du temps et pour des expériences de courte durée (3 à 5 minutes) la loi suivante :

$$-\ln\frac{p}{p_0} = 2 \times 5{,}35\,\frac{K_d\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} \qquad (XV, 4)$$

Prenons par exemple la courbe de désorption de l'acide laurique (fig. 26). La valeur du coefficient K_d, qui varie très peu autour de 2,8 (fig. 10), et celle de la constante de diffusion trouvée ailleurs (tableau II) D = 7,4 × 10^{-6} cm²/sec, ont servi à calculer la courbe théorique (fig. 26) de variation de la pression en fonction du temps. L'accord est bon.

D'après (XV, 4) si l'on représente le logarithme de la pression en fonction de la racine carrée du temps,

(*) Dans l'exemple considéré, l'aire de la couche est d'environ 150 cm² et la variation totale d'aire due au déplacement du flotteur est de 3 cm². L'aire est donc maintenue constante à 2 % près.

on obtient une droite. Cette propriété peut être utilisée à l'extrapolation au temps zéro des pressions superficielles des films légèrement solubles. Par cette méthode, j'ai pu améliorer la précision de l'isotherme de l'acide laurique entre 1,5 et 22 dyne/cm (mémoire I, fig. 19). J'ai également, en étendant la méthode à un domaine où elle se justifie moins bien du point de vue théorique, tracé par extrapolation des pressions au temps zéro, l'isotherme de l'acide laurique à l'état de film gazeux (mémoire I, fig. 16).

b) *Couches des substances très peu solubles.* Si les substances sont très peu solubles (acide myristique sur certains supports alcalins, par exemple), le coefficient de désorption K_d est très faible. Ecrivons l'équation (XV, 4) sous la forme exponentielle :

$$\frac{p}{p_0} = e^{-2 \times 5{,}35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}} \qquad (XV, 5)$$

développons en série et gardons la première puissance de la variable :

$$\frac{p}{p_0} = 1 - 2 \times 5{,}35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}$$

d'où :

$$p = p_0 \left(1 - 2 \times 5{,}35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}\right) \qquad (XV, 6)$$

La pression varie alors comme la racine carrée du temps. J. GUASTALLA et J. MICHEL ([15]) ont appliqué cette loi d'extrapolation de la pression en fonction du temps au tracé de l'isotherme de la couche gazeuse de la stéarylamine sur supports légèrement acidulés.

CONCLUSION

I. — 1) Dans le cas particulier de l'acide laurique, qui donne dans l'eau légèrement acidulée des solutions très diluées, dont la structure chimique simple ne subit pas de modification ni en solution ni lors de son adsorption (dissociation, par exemple), j'ai pu montrer que dans le calcul de l'équilibre d'adsorption l'équation de GIBBS dans sa forme simplifiée : $\Gamma = -\frac{d\gamma}{RT\, d\ln c_a}$ est une approximation correcte.

2) Si par contre une substance dissoute donne naissance en solution à deux espèces de molécules dont les adsorbabilités sont très différentes, le calcul est plus compliqué. Au moins dans le cas particulier où l'on peut négliger l'adsorption de l'une des espèces par rapport à l'autre, celle de l'ion laurate, par rapport à celle de l'acide laurique, par exemple, et où le taux de dissolution ne dépend pas de la concentration du corps en solution, l'équation de GIBBS reste valable si l'on prend pour concentration c_a celle de l'espèce adsorbable, calculée à l'aide de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre les deux espèces en présence dans la solution.

3) Dans la région des solutions très diluées en équilibre avec un film à l'état gazeux, la loi de TRAUBE-LANGMUIR a été étendue jusqu'à l'acide laurique : la tensioactivité des acides gras, c'est-à-dire leur équilibre d'adsorption, correspond à un travail d'adsorption qui augmente avec chaque CH_2 supplémentaire dans la molécule.

II. — La troisième partie du travail a pour objet l'étude de la désorption des couches d'étalement et aboutit à une interprétation théorique de ce phénomène qui mène à une conception nouvelle de la stabilité des films d'étalement des substances extrêmement peu solubles de structure simple.

Au départ j'envisage pour la désorption deux possibilités extrêmes du mécanisme de la désorption : désorption par dissolution (mécanisme de surface) et désorption régie par la diffusion dans le support sous-jacent.

Dans la deuxième hypothèse, j'ai développé une théorie qui aboutit à des lois conformes à l'expérience pour les couches maintenues à pression constante.

Dans cette théorie on admet que dès le début de l'expérience, la concentration de la solution dans une couche très mince sous-jacente au film est pratiquement égale à la concentration d'équilibre de GIBBS c_a. C'est à partir de cette couche sous-jacente que la diffusion se produit : d'abord en régime variable, le gradient de concentration s'étendant peu à peu vers l'intérieur du support liquide. Au bout d'un certain temps s'est établi un régime permanent : le gradient de concentration reste confiné à une zone étroite mais macroscopique, couche de diffusion d'épaisseur ε, de l'ordre du millimètre, limitée par les tourbillons de convection qui existent toujours à l'intérieur du liquide.

Ces tourbillons s'arrêtent à la distance (moyenne) ε de la surface par suite du frottement supplémentaire dû au film.

L'existence d'une région calme située sous le film à l'état condensé a été mise en évidence directe et le phénomène a pu être photographié.

Tant que le film garde l'état liquide, la théorie proposée reste satisfaisante quelles que soient les variations des vitesses de désorption, dues aux transformations (ionisation par exemple) que peuvent subir les molécules désorbées, et quelle que soit la solubilité de la molécule (acide myristique ou laurique).

Ceci conduit à considérer la stabilité des films insolubles comme la conséquence d'une très faible désorption : la couche de diffusion, le gradient de concentration et l'équilibre du film avec la solution immédiatement sous-jacente doivent exister également au-dessous des couches considérées généralement comme stables, mais alors la concentration c_0 qui régit la diffusion est très faible.

Ainsi l'acide myristique serait en réalité, comme l'acide laurique, en état de quasi équilibre avec la tranche liquide immédiatement sous-jacente, mais, la concentration d'équilibre étant extrêmement faible (environ dix fois moindre que celle de l'acide laurique : loi de Traube), le nombre de molécules qui diffusent à partir de la surface est aussi extrêmement petit, d'où la grande stabilité de la couche d'acide myristique.

Cette remarque permet d'étendre la validité de la loi de Traube à des corps trop peu solubles pour être étudiés à partir de leurs solutions.

Les expériences sur la désorption des couches légèrement solubles conduisent à plusieurs applications. Ainsi elles permettent d'atteindre la constante de diffusion et l'étude de l'équilibre d'adsorption des substances trop peu solubles pour être étudiées à partir de leurs solutions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. K. Adam. — *Chem. Rev.* (1926), **3**, 172.

(2) C. C. Addison et E. Hutchinson. — *J. Chem. Soc.* (1949), p. 3395.

(3) H. Bénard. — *Ann. Chim. et Phys.* (1901), (7), **23**, p. 62.

(4) K. Blodgett. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1935), **57**, p. 1007.

(5) Brunner. — *Zeits. Physik. Chem.* (1904), **47**, p. 56.

(6) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger. — *Oxford University Press* (1947).

(7) A. Carry et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.* (1925), **A. 109**, p. 301.

(8) J. Duclaux. — Diffusion dans les liquides. *Act. Sci. Ind.*, Hermann, Paris (1936).

(9) A. Frumkin. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 466.

(10) S. Glasstone. — *Introduction to Electrochemistry. D. Van Nostrand Co* (1942), p. 448.

(11) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.* (1939), **208**, p. 973.

(12) J. Guastalla (Thèse). — Imprimerie Nationale, Paris (1948.)

(13) J. Guastalla et Lisbeth Minassian-Saraga. — *Surface Chemistry, Butterworth Sci. Publ., London* (1949), p. 103.

(14) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, p. 820.

(15) J. Guastalla et J. Michel. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, p. 379.

(16) V. O. Lamm et H. Hogberg. — *Kolloid. Zeits.* (1940), **91**, p. 10.

(17) E. Landt et M. Volmer. — *Zeits. Phys. Chem.* (1926), **122**, p. 398.

(18) I. Langmuir et V. J. Schaeffer. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 2400.

(19) C. G. Lyons et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.* (1929), **A. 124**, p. 344.

(20) A. Marcellin (Thèse). — *Ann. de Phys.* (1925) (10), **4**, p. 459.

(21) J. W. Mc Bain et Tsun Hsien liu. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1931), **53**, p. 57.

(22) R. Mérigoux (Thèse). — *Ed. de la Revue d'Optique Théor. et Instrumentale* (1938).

(23) W. Nernst. — *Zeits. Physik. Chem.* (1904), **47**, p. 52.

(24) Lord Rayleigh. — *Proc. Roy. Soc.* (1890), **47**, p. 364.

(25) R. J. Schmidt et S. W. Milverton. — *Proc. Roy. Soc.* (1935), **A. 152**, p. 586.

(26) J. H. Schulman et E. Stenhagen. — *Proc. Roy. Soc.* (1939), **B. 126**, p. 356.

(27) J. H. Schulman et T. Teorell. — *Trans. Farad. Soc.* (1938), **34**, p. 1337.

(28) L. Sharaga. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **231**, p. 46.

(29) L. Sharaga. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **231**, p. 337.

(30) L. Sharaga. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **233**, p. 135.

(31) A. F. H. Ward et L. H. Brooks. — *Trans. Farad. Soc.* (1952), **48**, p. 1124.

LES LIAISONS DE VALENCE DANS QUELQUES COMPOSÉS BINAIRES

par M. René BENOIT
(Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble)

Manuscrit reçu le 10-11-54

CHAPITRE I

LA THÉORIE DE PAULING APPLICATIONS AUX BISULFURES (*)

1. Les distances interatomiques dans les solides covalents.

Selon les idées de Pauling [1], [2], [3], [4], les cristaux intermétalliques comportent des liaisons de valence du type covalent, avec résonance de ces liaisons entre les différentes positions possibles. La résonance est étendue à tout le réseau, et s'effectue grâce aux orbitales de liaisons vides d'électrons lorsque l'atome est dans l'état fondamental. Les données expérimentales ont permis à Pauling d'établir les relations suivantes :

$$R_1 - R_n = 0{,}300 \log n. \quad (1)$$

et pour la famille du fer :

$$R(\delta, z) = 1{,}825 - 0{,}043\, z - (1{,}600 - 0{,}100\, z)\delta \quad (2)$$

$n = x/N$ désigne le « nombre de valence » et est égal au rapport du nombre x d'électrons échangés dans une liaison au nombre N de voisins liés à l'atome considéré. R_n est le rayon de cet atome correspondant à la liaison étudiée, R_1 son « rayon covalent » pour $n = 1$. z est le nombre d'électrons extérieurs à la configuration de l'argon. δ est le « caractère 3*d* » des liaisons. δ est égal au rapport $f/(a + c)$, avec :

f : nombre d'électrons servant à la liaison ;

a : nombre d'orbitales de liaison à deux électrons compensés.

c : nombre d'orbitales vides servant aux liaisons et assurant la résonance.

2. Méthode d'étude des états de valence.

Pour essayer de préciser les états de valence dans les composés binaires, nous procéderons de la façon suivante :

(*) Dans le même esprit, voir une étude des antimoniures (réf. 18).

a) les propriétés magnétiques nous donnent le nombre d'électrons à spins non compensés. Ce point de départ est fondamental pour la connaissance de la couche 3*d* dans la famille du fer, et il limite le nombre de solutions possibles au problème des états de valence.

b) Connaissant le nombre des électrons 3*d* célibataires, il nous suffit de connaître la valence d'un des éléments (celle du métalloïde est en général bien déterminée, celle du métal est au contraire très variable) pour que nous puissions préciser le nombre d'électrons de l'atome métallique situés sur les orbitales de liaison *a* et *c*, c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés entre métal et métalloïde. C'est ainsi que dans les siliciures ou les carbures, nous sommes à peu près certains d'avoir quatre électrons de valence. Dans les sulfures, nous en aurons 2 ou 4.

c) En général, nous aurons alors assez de renseignements pour pouvoir calculer δ, le caractère 3*d* des liaisons. Nous pourrons alors avoir R_1 puis R_n, en attribuant des fractions simples aux nombres de valence. Nous serons guidés par des considérations cristallographiques dans le choix de ces nombres de valence. Les rayons R_n nous permettrons d'avoir les distances interatomiques calculées *d*.

d) Ces distances *d* devront coïncider, pour vérifier la théorie de Pauling, avec les distances *d'* déterminées expérimentalement par la diffraction des rayons X. Au cas où plusieurs états de valence resteraient encore possibles, nous pourrions choisir celui qui donne le meilleur accord entre les *d* et les *d'*. Lorsque deux composés sont très voisins, nous pourrons procéder par analogie, et passer de l'un à l'autre, en ne modifiant dans les états de valence que les détails caractéristiques des deux composés, le nombre d'électrons célibataires par exemple.

3. Application aux bisulfures.

Nous avons donné plus haut une étude détaillée des propriétés magnétiques des bisulfures. Retenons-en seulement les résultats qui vont nous être utiles dans l'étude des valences. Le tableau suivant donne

les moments paramagnétiques en magnétons de Bohr, les distances métal-soufre et les distances soufre-soufre.

	MnS_2	FeS_2	CoS_2	NiS_2
μ_{eff}	5,90	0	1,85	3,19
M-S	2,59	2,26	2,33	2,39
S-S	2,09	2,13	2,12	2,10

Les distances S-S ont été calculées par interpolation linéaires entre FeS_2 (avec S-S = 2,13) et MnS_2 (avec S-S = 2,09) en s'appuyant sur les faits suivants : la maille varie régulièrement dans l'ordre Fe, Co, Ni, Mn ; la distance S-S varie très peu de Fe à Mn ; le paramètre u du soufre semble n'être connu que pour Fe et Mn. Les distances S-S permettent de déterminer la valeur numérique de u et par suite la distance M-S.

a) *FeS_2* : Dans le réseau du type pyrite, chaque atome de soufre est entouré d'un tétraèdre composé de trois atomes de fer et d'un atome de soufre. Chaque atome de fer est entouré de six voisins soufre formant un octaèdre. Nous pouvons maintenant appliquer les idées précédentes, ayant à notre disposition :

— les propriétés cristallographiques de la structure pyrite.

— Les propriétés électroniques de FeS_2 : moment nul, et semi-conductibilité.

— La valence du soufre : en général deux, parfois quatre.

La distance S-S est 2,13 Å, ce qui donne le rayon R = 1,06 pour l'atome de soufre. Cette valeur est tout à fait habituelle dans les composés soufrés, et correspond certainement à un nombre de valence $n = 1$ pour la liaison S-S, la valeur moyenne déduite de la structure de nombreux sulfures étant : $R_1 = 1,04$. En tenant compte de ceci, la valeur $v = 4$ attribuée à S nous conduit à donner à l'atome de fer : (4-1).2 = 6 électrons de valence, alors que si $v = 2$, il n'en reste que (2-1). 2 = 2. Cette dernière valeur, correspondant à un fer bivalent, est beaucoup plus vraisemblable que la valence 6, et c'est elle que nous retiendrons.

La configuration du fer peut donc être ainsi schématisée :

•	•	•	•	•	O	O	O	O
•	•	•	+	+				
		3*d*			4*s*		4*p*	

• représente un électron de Fe ; + représente un électron de S ; 0 représente une orbitale vide.

Deux électrons superposés sont considérés comme constituant une même orbitale, soit de classe *a* (de liaison), soit de classe *b* (non partagée). Ils ont donc leurs spins antiparallèles. A ce schéma correspond la formule développée ci-contre, qui résume le bilan des échanges de valences. Le symbole .——. représente l'échange de deux électrons sur une ou plusieurs liaisons de valence. Le symbole : rappelle l'existence sur un atome d'une orbitale *b* non partagée.

Fe

:S —— S:

Il nous reste à effectuer, à partir du schéma électronique proposé, le calcul des distances interatomiques, pour confirmer l'exactitude de ce schéma. Les nombres de valence n s'obtiennent sans difficulté : pour les liaisons S-S, nous avons vu que $n \doteq 1$, ce qui conduit à la valeur calculée : $d = 2,08$ pour la distance S-S, en bon accord avec la valeur expérimentale donnée plus haut : $d' = 2,13$.

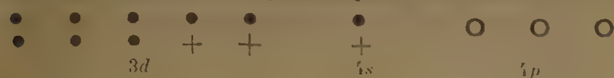
Pour les liaisons Fe-S, $n = x/N \doteq 2/6$, avec : x = nombre d'électrons de soufre liés à un atome de fer. La seule partie délicate est l'évaluation du « caractère d » (δ) des liaisons. δ est égal au rapport $x'/(a + c)$ du nombre x' d'électrons de liaison $3d$ au nombre d'orbitales pleines ou vides servant aux liaisons. Si nous utilisons toutes les orbitales vides, les deux électrons résonnant entre les six positions vont être très mobiles, et vont donc avoir un caractère métallique prononcé. Le corps étant un semi-conducteur, nous pouvons considérer comme plausible que les orbitales $4p$ ne servent à peu près pas, et que seule l'orbitale vide $4s$ intervient pour assurer la résonance. Nous prendrons ainsi $c = 1$, c'est-à-dire le minimum d'orbitales vides compatibles avec la nécessaire oscillation des liaisons autour de l'atome Fe. Avec $c = 0$, cette oscillation deviendrait impossible.

Dans le langage des bandes, ceci revient à dire que la bande $4s$ est très proche de la bande $3d$, mais est séparée de la bande $4p$ de conduction.

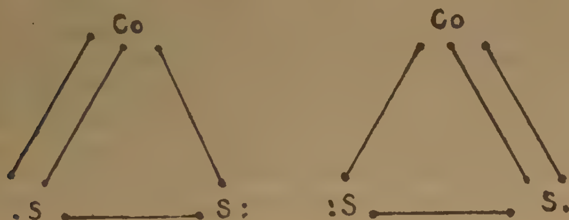
En résumé, $\delta = 2/3$, d'où, en utilisant l'équation (2) le rayon de fer : $R_1(Fe) = 0,948$. La relation (1) nous permet alors de calculer, en faisant : $n = 2/6$ les rayons de Fe et S. Leur somme donne une distance Fe-S égale à : $d_1 = 2,27$, le résultat expérimental étant : $d'_1 = 2,26$.

Nous constatons un excellent accord des distances calculées, S-S et Fe-S avec les distances expérimentales, ce qui confirme l'état de valence proposé ci-dessus, et ce qui nous permet de nous appuyer sur cette façon de procéder dans l'interprétation des autres bisulfures.

b) CoS_2 : Nous devons attribuer un électron célibataire soit à Co, soit à S_2, car nous savons [NÉEL ([5]) et PAULING ([1])], que la molécule S_2 est accoutumée à former des « liaisons à trois électrons » à spin non compensé. Nous appuyant sur l'interprétation proposée ailleurs ([6]), nous proposons le schéma suivant dans lequel le Cobalt a un moment nul, et où le moment équivalent à 1 spin est dû à une des deux fonctions d'onde antisymétriques du soufre :



Un des deux atomes de soufre garde comme dans FeS_2 la valence 2. L'autre doit perdre un électron de plus pour devenir magnétogène. S_2 échange donc 1 + 2 = 3 électrons avec Fe. La liaison S-S reste la même pour toute la série des bisulfures, avec $n = 1$. Comme les deux atomes S sont strictement équivalents, CoS_2 est la résultante des deux états en résonance symbolisés par les deux formules suivantes :



Calcul des distances interatomiques :

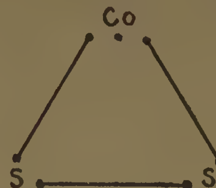
Nous avons comme précédemment pour la distance S-S : $d = 2{,}08$, avec le résultat expérimental : $d' = 2{,}12$. La valence de Co est $v = 3$, d'où $n = 3/6 = 0{,}5$.

Utilisons comme pour FeS_2 une seule orbitale vide pour assurer la mobilité des liaisons Co-S entre leurs six positions possibles. Alors, $\delta = 2/4$; d'où : R_1 (Co) = 1,088.

Nous passons de R_1 à R_n avec $n = 3/6$ pour Co et pour S.

On obtient alors la distance Co-S : $d = 2{,}31$; en bon accord avec l'expérience : $d' = 2{,}33$.

Ce calcul justifie le modèle proposé, et nous montre dans quel sens orienter notre recherche pour l'interprétation de NiS_2. Remarquons pour conclure que d est inférieur de 1 % à d' ce qui peut laisser supposer une faible participation à la résonance du schéma où l'électron célibataire est sur l'atome de Cobalt :



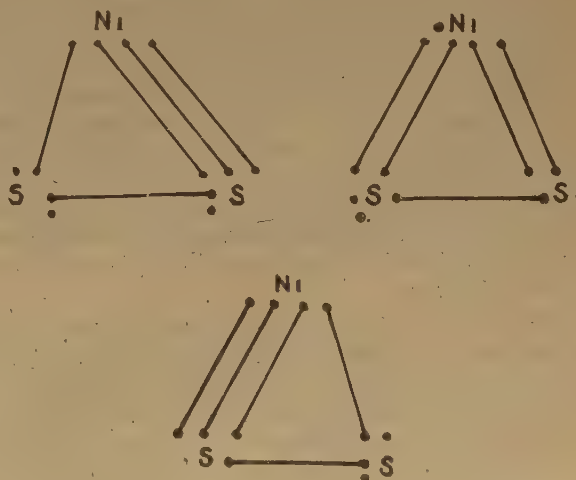
c) NiS_2 : Les deux électrons célibataires peuvent se trouver soit sur Ni, soit sur S_2. Nous avons vu ([6]) qu'il y a tout lieu de penser que c'est le groupement S_2 qui, par ses deux fonctions d'onde antisymétriques donne un moment correspondant à deux spins, comme dans la molécule de soufre. Chaque atome S en devenant magnétogène doit perdre un électron qui entre dans une orbitale de liaison *a*. Donc, chaque S échange :

— 1 électron de valence avec l'autre S,
2 électrons de valence avec Ni.

Il reste 1 électron $3p$ célibataire, sans compter les deux électrons $3s$ formant une orbitale de classe *b* stable. Ni peut donc être représenté ainsi :



NiS_2 résulte de la résonance entre les trois formules suivantes :



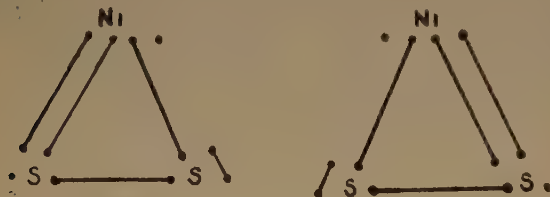
Cette résonance traduit le fait probable de la non-localisation des électrons célibataires du groupement S_2.

Calcul des distances interatomiques :

La valence de Ni est ici : $v = 4$, le nombre de valence pour Ni-S est donc : $N = 4/6$. En regardant, comme pour Fe et Co une seule orbitale vide pour assurer la résonance des liaisons Ni-S, le caractère d des liaisons vaut : $\delta = 2/5$.

Nous tirons alors des relations déjà utilisées : $R_2 = 1{,}155$; et les distances S-S : $d = 1{,}08$; avec : $d' = 1{,}10$; Ni-S : $d = 2{,}30$; avec : $d' = 2{,}39$.

L'accord avec les distances mesurées est acceptable. Peut-être peut-on ajouter que, la distance Ni-S observée (d') étant supérieure de 4 % environ à la distance calculée d il est possible que les configurations décrites ne soient pas les seules à intervenir, et qu'une contribution notable soit apportée par la résonance avec les états tels que :



Le schéma électronique correspondant de Ni est le suivant :



Ici, le nickel apporte une contribution de 1 spin au moment de la molécule. Si, pour fixer les idées, nous attribuons une probabilité de 50 % à cet état de valence, et une probabilité égale à l'état précédemment décrit, nous trouvons tous calculs faits, une moyenne : $d_m = 2{,}39$; en excellent accord avec le résultat expérimental : $d' = 2{,}39$. Notons pour conclure que le schémas attribuant les deux spins à l'atome de nickel conduit à : $d = 2{,}72$, distance beaucoup trop forte pour qu'on puisse penser que cet état intervienne notablement dans les liaisons de NiS_2.

d) MnS_2 : Les 5 électrons $3d$ du composé sont responsables du paramagnétisme, et ne sauraient par conséquent former des liaisons de valence. Si les deux électrons $4s$ formaient des liaisons simplement covalentes, on obtiendrait : $\delta = 0$; $v = 2$, d'où : $d = 3{,}0$. Or la distance expérimentale est : $d' = 2{,}59$. La théorie précédente ne s'applique donc pas, et la contraction de 3 à 2,59 est certainement due aux forces ioniques. L'hauérite est donc un composé ionique, ce qui a déjà été signalé [Pauling (1) ; Néel et Benoit (7)].

L'analyse précédente nous permet de prévoir pour NnS_2 d'une part, FeS_2, CoS_2, et NiS_2, d'autre part, un ensemble de propriétés physico-chimiques radicalement différentes. En particulier, MnS doit être du type isolant, et FeS du type conducteur ou semi-conducteur, ce qui implique pour la pyrite un éclat métallique plus ou moins prononcé.

Effectivement, une mesure sommaire des résistivités a donné des résultats de l'ordre de 1 Ω/cm pour FeS_2 et 10^6Ω/cm pour NnS_2. Enfin, l'hauérite est rouge brique, mais terne, et se raye aisément ; la pyrite est jaune sombre, mais a l'éclat métallique, peut prendre un très beau poli, et est très dure. Cet ensemble de différences dans les propriétés physiques est très satisfaisant pour le cadre proposé précédemment, et ne semble pas avoir été signalé jusqu'ici.

4. Conclusion.

Notre essai d'interprétation des états de valence dans les bisulfures attribue à ceux-ci des liaisons franchement covalentes avec un faible caractère métallique dû à la mobilité de ces liaisons. Il faut excepter MnS_2 ; il se différencie des autres par bien des aspects, et a un caractère ionique très net.

Nous vérifions ici le fait que les liaisons (*s*, *p*) sont en général ioniques (cf. MnS) alors que les liaisons (*s*, *p*, *d*) sont plus ou moins covalentes. Nous retrouverons cette importante constation dans l'étude des monosulfures. Il semble par ailleurs, que ces cristaux du type pyrite sont à peu près les seuls à posséder des atomes de soufre magnétiques, abstraction faite évidemment de la vapeur de soufre. Peut-être un processus semblable intervient-il dans K_2S_3, corps mal connu dont la susceptibilité croît brusquement à basse température (8).

CHAPITRE II

LES LIAISONS DE VALENCE DANS LES MONOSULFURES

Ces composés cristallisent dans le système NiAs à des modifications de détails près (9), sauf MnS qui cristallise dans les trois systèmes NaCl, ZnO, et ZnS. L'inexistence de MnS dans le système NiAs semble très mystérieuse.

Le fait fondamental et qui ne semble pas avoir été signalé, c'est le caractère nettement covalent de CoS et de NiS, et le caractère au contraire nettement ionique de VS, CrS, MnS, FeS. En effet, la deuxième série possède des moments paramagnétiques qui imposent une couche $3d$ dépourvue d'élec-

trons de valence, ceux-ci provenant uniquement de la couche $4s$. Pour prendre un exemple, MnS ne peut avoir que la configuration :



puisque ces composé nécessite 5 spins non compensés. Les métaux de cette deuxième série sont bivalents, et selon l'habitude, les liaisons par les électrons $4s$ ont un caractère fortement ionique. Le soufre a également la valence 2 et il n'y a pas d'échange M-M ni S-S. Aussi doit-on s'attendre à des distances M-M = $c/2$ plus grandes que dans la première série, où les échanges M-M ne font aucun doute. Pour montrer cette séparation des deux groupes de composés MS, il est suggestif de tracer la courbe $c/2$ en fonction du n° atomique : on observe (fig. 1) une chute brutale pour CoS, après une portion de droite AB.

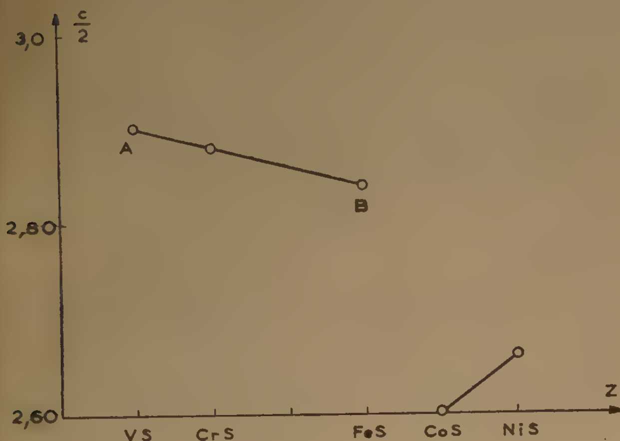


FIG. 1

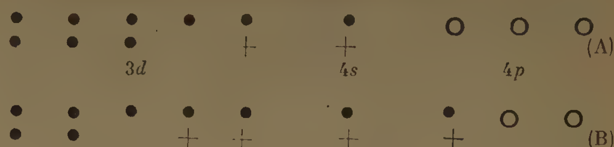
Puisque CoS et NiS sont covalents, leurs états de valence peuvent être précisés par la discussion de leurs propriétés physiques.

Les voisinages dans la structure NiAs sont les suivants : Ni est entouré de 8 voisins : 2 voisins Ni sur l'axe 001 ; et 6 voisins As disposés trois par trois dans les plans de base du prisme hexagonal. S est entouré de 6 voisins Ni.

Nous connaissons aussi les moments paramagnétiques, la valence du soufre qui est tantôt 2, tantôt, 4 et le fait que ces composés sont des semi-conducteurs.

1. CoS.

Pour rendre compte du moment $\mu_{eff} = 1{,}70$, nous pouvons choisir entre deux configurations électroniques A et B donnant 1 spin non compensé :



Si (A) était valable, Co serait bivalent, et S également. Dans ces conditions, les deux électrons de valence sont échangés à peu près complètement entre Co et S, et il ne resterait à peu près rien pour les échanges Co-Co. Or, la distance Co-Co est du même ordre de grandeur que la distance Co-S :

Co-Co .... $d' = 2{,}60$
Co-S .... $d' = 2{,}33$

Comme les rayons de Co et de S sont voisins, nous pouvons affirmer qu'il existe des liaisons Co-Co ayant un nombre de valence n du même ordre de grandeur que celui relatif aux liaisons Co-S. Nous nous trouvons donc devant le dilemme : attribuer tous les électrons de valence aux liaisons Co-S, ce qui est satisfaisant pour celles-ci, mais ne l'est pas du tout pour les liaisons Co-Co ; ou partager les électrons de valence entre les deux types de liaisons en question, ce qui conduit à des distances interatomiques hors de proportion avec les distances réelles. Le schéma (A) est donc inacceptable, et nous en concluons que Co et S ont la valence 4, selon le schéma (B).

Comme dans les bisulfures, nous prendrons un nombre minimum d'orbitales vides ($c = 1$) pour assurer la résonance des liaisons ce qui nous donne le caractère $3d$: $\delta = 2/5$, d'où pour le cobalt : R_1 (Co) $= 1{,}158$. Pour répartir les échanges entre les différentes liaisons, nous considérons d'abord les liaisons Co-Co : la distance Co-Co soit : $d' = 2{,}60$, nous impose, d'après la relation de PAULING (1) $n = 1/3$. Il nous reste : $4 - 2/3 = 10/3$ électrons pour les échanges Co-S. D'où : $n = 10/3 . 1/6$, c'est-à-dire $n = 5/9$. Le calcul de la distance Co-S nous donne alors : $d = 2{,}30$, en bon accord avec l'expérience : $d' = 2{,}33$, ce qui confirme l'état de valence proposé.

2. NiS.

Une discussion identique nous conduit à admettre que Ni et S ont la même valence 4 que dans CoS. Le schéma électronique de Ni sera donc :



En procédant comme précédemment, nous prendrons $\delta = 2/5$, auquel correspond : R_1 (Ni) $= 1{,}155$. Il est vraisemblable d'attribuer à Ni S les mêmes

nombres de valence qu'à CoS. Nous trouvons alors les distances interatomiques suivantes :

liaisons Ni-S : .... $n = 5/9$ et $d_1 = 2,35$
$d'_1 = 2,38$

liaisons Ni-Ni : .... $n = 1/3$ et $d_2 = 2,60$
$d'_2 = 2,66$

L'accord est satisfaisant et confirme le schéma proposé.

En utilisant les deux orbitales vides au lieu d'une seule nous aurions eu un accord encore meilleur :

$$d_1 = 2,39 \qquad \text{et } d_2 = 2,67$$

Peut-être faut-il attribuer à NiS un caractère plus métallique qu'à CoS, ce qui serait en bon accord avec l'aspect gris argenté des cristaux de NiS, ceux de CoS ayant une teinte plus sombre.

3. Conclusion.

Ainsi VS, CrS, MnS, FeS sont des antiferromagnétiques d'allure classique, ils ont des liaisons de valence nettement ioniques, et, bien que présentant des surstructures, des défauts de stoéchiométrie des lacunes ordonnées ou non, ils se rangent dans le système NiAs (à l'exception de MnS) sans présenter d'autres composés définis de composition voisine. Il faut aller jusqu'à la composition MS_2 pour trouver les autres types de sulfures, par exemple Fe_2S_3 n'existe pas.

Au contraire, CoS et NiS ont des liaisons covalentes, et comme dans CoSi, elles apparaissent comme assez labiles. A l'appui de cette thèse, nous pouvons considérer les nombreux sulfures déjà étudiés par les cristallographes :

Le Cobalt donne Co_9S_8 ; CoS ; Co_3S_4 ; CoS_2. (10)
Le Nickel donne Ni_3S_2 ; Ni_6S_5 ; Ni_7S_6 ; NiS ; Ni_3S_4 ; NiS_2 (11)

L'existence de ces nombreux composés montre la facilité avec laquelle les états électroniques de valence peuvent se modifier dans le cas de Co et de Ni. Ce fait corrobore l'interprétation que nous avons proposée pour l'anomalie de CoS dans le domaine paramagnétique [6].

CHAPITRE III

LES LIAISONS DE VALENCE DANS LES SILICIURES

1. Les monosiliciures.

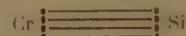
Pauling [3] a élaboré une théorie de ces composés qui constitue une belle application de ses idées sur la liaison métallique. Il ne nous reste qu'à préciser son étude à la lumière des propriétés magnétiques que nous avons mesurées [6].

CrSi : présente un moment correspondant à 2 électrons non compensés, c'est-à-dire à une valence $v = 4$, valence qui cadre parfaitement avec celle de Si. Nous pouvons donc schématiser ainsi les états électroniques :



Le caractère 3 d des liaisons est ici $\delta = 3/7$, en admettant que toutes les orbitales vides interviennent. Ceci est rendu probable par le caractère nettement métallique des siliciures.

La valeur de Cr correspondant à celle de Si, il ne saurait exister de liaisons Cr-Cr, tous les échanges se font entre Cr et Si. Nous pouvons symboliser ces résultats par la formule suivante :



MnSi : Il est aisé pour MnSi comme pour CrSi, de respecter le moment un spin et la valence 4. Comme nous avons un seul électron magnétique, nous sommes conduits au schéma suivant :

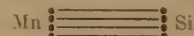


avec $\delta = 3/7$.

Il est possible que la température, excitant progressivement les niveaux 3d, provoque l'apparition d'atomes à 3 spins non compensés, avec :

$$v = 4$$
$$\delta = 2/6$$

Les distances interatomiques doivent dans ces conditions augmenter notablement. La formule résumant le bilan des échanges est alors :



FeSi : Il ne nous est plus possible, avec FeSi comme avec CoSi de prendre $v = 4$. Le paramagnétique étant dû à 1 électron, nous avons le choix entre les deux configurations suivantes avec v voisin de 4 :



(A) a pour valence 3, donc est à écarter comme incompatible avec la valence 4 de Si, et parce que conduisant à des distances interatomiques énormes.

(B) a pour valence 5, et peut être conservée pourvu que le 5e électron soit affecté non plus aux échanges

Fe-Si, mais aux échanges Fe-Fe. Comme il y a 6 voisins Fe, ceci impose un nombre de valence $n = 1/6$, lequel impose à son tour la distance Fe-Fe, avec $\delta = 3/7$.

Le calcul donne : Fe — Fe $= d = 2{,}74$; et l'expérience : $d' = 2{,}73$.

Cet excellent accord confirme l'état (B) c'est-à-dire la formule :



CoSi : Pratiquement, $\mu = 0$. Comme pour Fe-Si, nous sommes alors conduits à adopter la valence 5.



Le 5e électron étant utilisé dans les liaisons Co-Co $\delta = 3/7$. Ce schéma conduit à la formule :



2. Les distances interatomiques dans les monosiliciures.

Dans les composés M-Si, M est entouré :

— d'un premier voisin Si ;
— de 3 seconds voisins Si ; système
— de 3 troisièmes voisins Si ; cubique FeSi
— de 6 quatrièmes voisins M.

La règle des fractions simples pour les indices de liaisons nous conduit à adopter : I-2/3-1/3-1/6 pour les quatre « nombres de liaison », étant entendu que les 3 premières liaisons totalisent 4 électrons (M-Si) et la dernière I électron (M-M).

En utilsant toutes les orbitales vides, nous avons obtenu partout $\delta = 3/7$. Nous pouvons alors dresser le tableau des distances interatomiques calculées (d) et mesurées (d') :

voisins	(Si) n° 1	(Si) n° 2	(Si) n° 3	(Co) n° 4	
	un	trois	trois	six	ν de M.
Cr Si ...	$d = 2{,}31$ $d' = 2{,}32$	$d = 2{,}41$ $d' = 2{,}43$	$d = 2{,}59$ $d' = 2{,}58$	$d' = 2{,}83$	$\nu = 4$
Mn Si ...	$d = 2{,}31$ $d' = 2{,}30$	$d = 2{,}41$ $d' = 2{,}39$	$d = 2{,}59$ $d' = 2{,}55$	$d' = 2{,}79$	$\nu = 4$
Fe Si....	$d = 2{,}31$ $d' = 2{,}29$	$d = 2{,}41$ $d' = 2{,}34$	$d = 2{,}59$ d' , 2,52	$d = 2{,}74$ $d' = 2{,}73$	$\nu = 5$
Co Si....	$d = 2{,}31$ $d' = 2{,}28$	$d = 2{,}41$ $d' = 2{,}33$	$d = 2{,}59$ $d' = 2{,}47$	$d = 2{,}74$ $d' = 2{,}73$	$\nu = 5$
n	1	2/3	1/3	1/6	

Dans l'ensemble, les distances sont prévues avec une bonne approximation. Seuls les d n° 2 et n° 3 de FeSi et CoSi s'écartent notablement des d' correspondants : c'est probablement parce que, comme l'a noté PAULING, δ peut être différent d'une liaison à une autre, il est possible que les voisins d'ordre 2 et 3 utilisent seulement 6 orbitales au lieu de 7. Les grandes valeurs de d' n° 4 dans CrSi et MnSi confirment qualitativement l'absence de liaisons M-M dans ces deux composés.

3. Etude des composés M Si_2.

Notre étude a confirmé celle de FŒX (12) : ces composés sont diamagnétiques. Nous avons fait disparaître toute trace de ferromagnétisme dans $CoSi_2$ par un recuit de 2 jours à 1.000 °C en ampoule scellée. On obtient : $\chi_M = 56.10^{-6}$.

Les liaisons sont de type métallique, comme BERTAUT et BLUM l'ont signalé (13). Les électrons d, s, p, du Cobalt entrent en covalence avec ceux du silicium en compensant tous les spins : nous sommes donc obligés de supposer, le nombre d'électrons extérieurs étant 9, qu'un nombre pair de spins est compensé sur les orbitales communes au cobalt et au silicium, et que l'électron restant est utilisé dans les liaisons Co-Co, avec les seconds voisins. La structure de $CoSi_2$ est celle de CaF_2 : un atome Co est entouré de 8 Si ; et un Si est entouré de 4 Co. Le grand nombre d'atomes de silicium donne à penser qu'il existe des liaisons Si-Si, de même que dans CoS_2, il existe des liaisons S-S. Si nous supposons que Co échange un électron avec Co et 6 avec Si, il reste deux électrons extérieurs à spins compensés sur une orbitale $3d$, et Si ayant la valence habituelle 4, trois électrons de Si sont échangés avec Co (3.2 = 6 en tout) et un avec Si. Nous obtenons alors le schéma électronique suivant :



• représente un électron de Co,
+ représente un électron de Si,
— représente un électron de Co (second voisin),
O représente une orbitale vide.

Seule une configuration de ce type peut satisfaire aux conditions suivantes :

— Si a la valence de 4.
— Si et Co portent des moments nuls.
— Il existe des liaisons Co-Co, responsables de la conduction métallique.
— Il existe des liaisons Si-Si, à cause de la proximité et du grand nombre d'atomes de Si.

Il nous suffit maintenant d'appliquer les idées de PAULING, pour obtenir les distances interatomiques :

Sur les 8 orbitales de liaison, 4 contiennent des électrons $3d$. Le « caractère d » est ainsi : $\delta = 4/8$.

$$R_1 \text{ (Co)} = 1{,}088.$$

avec :

$$R_1 \text{ (Si)} = 1{,}173.$$

L'indice de valence $n = x/N$ est égal à 6/8, puisque 6 électrons sont échangés avec 8 voisins. D'où :

$$R_n \text{ (Co)} = 1{,}125.$$
$$R_n \text{ (Si)} = 1{,}110.$$

La distance de Co-Si vaut donc : $d = 2{,}33$ Å. Or, BERTAUT et BLUM ont trouvé par les rayons X : $d' = 2{,}32$ Å. La théorie est donc vérifiée à 0,5 % près.

4. Etude de Co_2Si.

Ce composé présente des propriétés radicalement différentes selon qu'il est trempé ou recuit. Après une trempe à l'air, par fusion au four à induction, il est faiblement attiré par l'aimant, et la courbe des susceptibilités a (fig. 2) montre l'existence d'une très forte susceptibilité jusque vers 300° C. A cette température se trouve une discontinuité qu'on peut vraisemblablement assimiler à un point de CURIE. Au-dessus de 300°, la courbe (1/X, T) a une allure incurvée qui laisse supposer l'existence d'intéractions négatives entre deux sous-réseaux non équilibrés, comme dans les ferrimagnétiques. Après un recuit de 3 jours à 1.250° C, (courbe b) les susceptibilités sont environ 10 fois moindres. Entre 600 et 800° se situe une zone de transition entre les températures moyennes, qui présente comme a l'allure ferrimagnétique, et la droite des hautes températures (800 à 1.230° C). Celle-ci correspond à un moment effectif $\mu_{eff} = 1{,}84$, c'est-à-dire exactement à un moment moléculaire de 1 spin.

De telles modifications des états électroniques sont très fréquentes dans les composés du cobalt, et nous avons vu d'autres exemples avec CoSi et CoS.

L'état trempé, c'est-à-dire désordonné, présente ce même ferrimagnétisme faible, mais les intéractions sont sans doute différentes, et le point de CURIE est beaucoup plus haut (300°). L'obtention de la droite de CURIE-WEISS nécessiterait des mesures à très haute température.

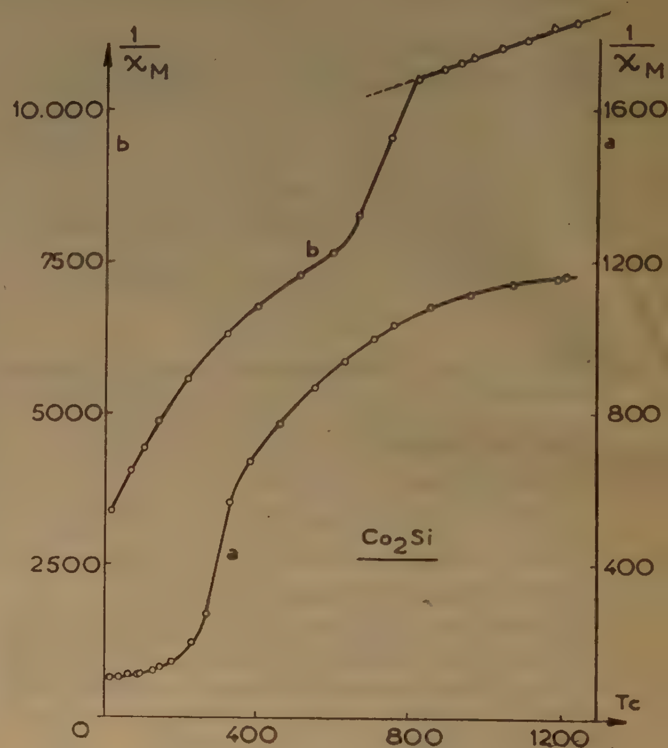


FIG. 2

Interprétation.

L'interprétation est délicate, à cause de la complexité des phénomènes en jeu. Il est permis de penser que le cas de Co_2 Si est semblable à celui de CoPt ou de $MnNi_3$, où l'apparition d'une structure par recuit fait disparaître le ferromagnétisme obtenu par trempe. Ici, nous pouvons supposer qu'il existe 2 sites différents pour le cobalt, et qu'un recuit fait apparaître une surstructure non magnétique. Nous avons ainsi l'hyperbole de NÉEL jusque vers 600° C ; au-dessus, une modification des électrons de valence peut équilibrer les deux sites, et donner ainsi la droite de CURIE-WEISS, par suite d'un changement dans les intégrales d'échange.

L'hypothèse de l'existence de deux sites cristallographiques différents n'est pas gratuite, mais est appuyée par l'étude cristallographique ([14]). Nous pouvons donc essayer d'interpréter les liaisons de valence en considérant que Co_2Si contient deux atomes de moments différents.

Le principal problème est de comprendre comment une « molécule » Co_2Si peut-elle présenter un seul spin. Nous sommes obligés d'imaginer un processus d'échange d'électrons de molécule à molécule. Nous proposons comme hypothèse de travail le schéma ci-dessous, qui attribue un moment de 1 μ_B à Co_2Si, en groupant deux molécules ensemble par des

liaisons résonnantes Co-Co. Les points représentent des liaisons résonnantes de probabilité 1/2 (fig. 3).

Dans le schéma des valences de la « molécule » $(Co_2Si)_2$ les atomes de Si ont la valence habituelle 4. Les liaisons Co-Co représentées par les pointillés compensent deux à deux les spins qui, sans elles, contribueraient au magnétisme. Il ne reste que 2 électrons célibataires pour les 4 atomes Co, ce qui est imposé par le moment effectif trouvé : $\mu_{eff} = 1{,}84$. Nous avons marqué d'une flèche ces deux électrons

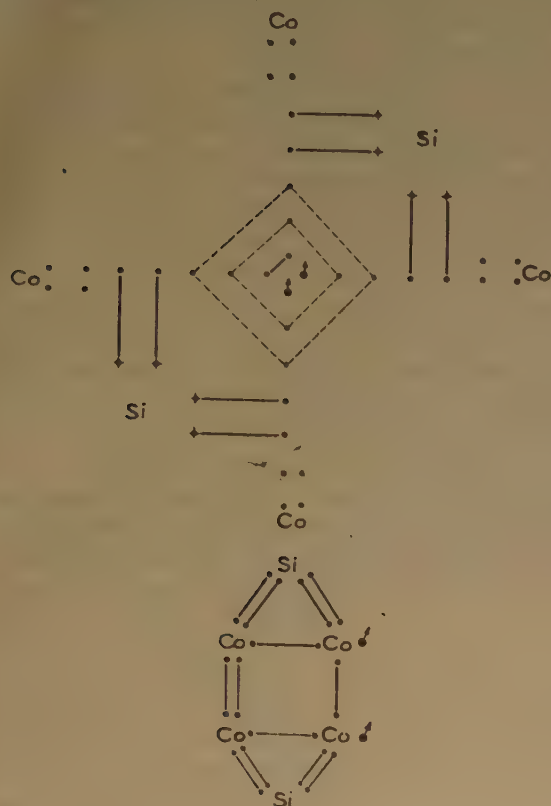


FIG. 3

sur le graphique. La formule développée résume le bilan des échanges de valence. Dans Co_2Si, nous avons donc un atome de moment 1 et un atome de moment nul, ce qui provoque le ferrimagnétisme que nous avons supposé plus haut.

5. Conclusion.

Les composés de formule MSi se comportent comme des alliages à caractère nettement métallique. CrSi et FeSi à 1.000° C semblent garder un état électronique inchangé. Par contre, les moments paramagnétiques de MnSi et CoSi tendent à augmenter quand la température croît.

Il est à remarquer que dans ces composés essentiellement covalents, ces changements de configuration électronique se font progressivement. Nous rapprocherons ce fait des changements brusques obtenus quelquefois dans les composés ioniques, où une transformation des états de valence se traduit par un coude net dans les courbes (1/X, T). Nous donnerons en exemple le berroferrite de cuivre que nous avons eu l'occasion d'étudier ([15]).

Quant aux autres siliciures, nous en retiendrons les caractères suivants qui ressortent de cette étude et qui la résument :

— Les liaisons sont assurées par un grand nombre d'électrons de valence, et sont du type métallique ;

— Il est absolument nécessaire de faire intervenir les liaisons M-M et Si-Si en plus des liaisons M-Si, et de considérer parfois plusieurs « molécules », pour interpréter les propriétés structurales et magnétiques ;

— Les liaisons sont plus ou moins labiles et les élévations de température peuvent les modifier avec perturbation des moments magnétiques ;

— Ces modifications d'états électroniques, et l'apparition des surstructures donnent des allures magnétiques très différentes aux produits trempés et aux produits recuits ;

— La présence de deux sous-réseaux différents peut donner des hyperboles de NÉEL.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES VALENCES DANS LES HEXABORURES

L'étude cristallographique des hexaborures a été effectuée par KIESSLING ([16]) et BERTAUT et BLUM ([17]). Les uns et les autres ont souligné les difficultés d'interprétation présentées par ces composés lorsque l'on désire étudier les états de valence et les rayons atomiques. Nous allons montrer que l'application précise et détaillée des idées de PAULING permet de cerner le problème, et d'arriver dans la plupart des cas à des conclusions quantitatives précises.

Nous étudierons d'abord l'hexaborure de calcium, dont il est aisé de donner une théorie complète par l'application des règles de PAULING. Ensuite, nous aborderons le cas de SrB_6 et de BaB_6, dont

découlent logiquement les caractéristiques de YB_6 et de LaB_6. Les hexaborures des terres rares se rattachent à LaB_6.

1. Etude de CaB_6.

Dans tout ce qui suit, nous appellerons R (A → B) le rayon de l'atome A considéré en tant que voisin de l'atome B. Résumons tout d'abord les résultats expérimentaux :

Les hexaborures MB_6 cristallisent suivant une maille cubique. La structure est décrite par des files d'octaèdres de bore, disposées suivant les trois directions de l'espace, les lacunes entre octaèdres contenant les atomes métalliques qui constituent

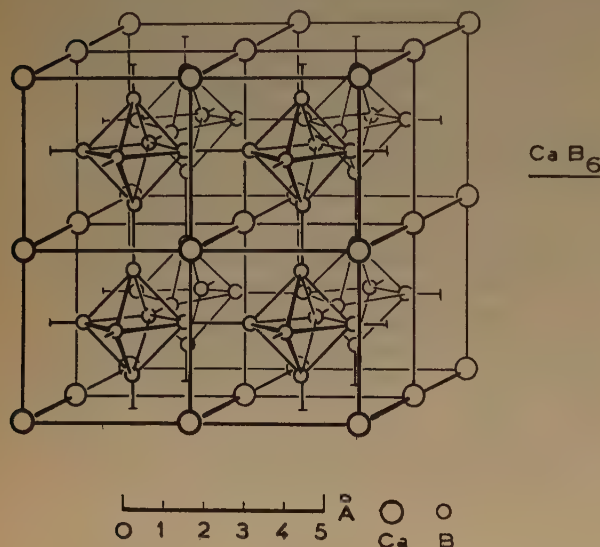


FIG. 4

ainsi un réseau cubique. Chaque cube métallique contient ainsi un octaèdre B_6. Un Ca a pour voisinage 6 Ca à la distance $a = 4{,}14$; 12 Ca à la distance $a\sqrt{2} = 5{,}83$; et 24 B, ou ce qui est préférable ici, 8 groupements B_6. Le nombre de coordination 24 est inhabituel, aussi utiliserons-nous plutôt les groupements B_6 considérés comme formant un tout, avec le nombre de coordination 8 (fig. 4).

B_6 a pour voisinage 8 atomes de calcium. Un atome de bore est entouré de 5 voisins B équivalents comme l'ont montré BERTAUT et BLUM ([17]). Quatre d'entre eux font partie du même octaèdre que l'atome considéré, le 5e est sur le groupement voisin B_6 et cette dernière liaison assure par sa solidité la grande rigidité du squelette de bore.

Les différents atomes métalliques encastrés dans cette trame la déforment peu, malgré leurs importantes différences de rayon. Tout ceci explique que, comme le bore pur, les hexaborures aient une dureté considérable (de l'ordre de 9 unités BRINELL) et un point de fusion très élevé.

Ca est bivalent, nous supposerons très simplement qu'un électron assure les liaisons Ca-Ca et un électron les liaisons Ca-B. Pour les liaisons Ca-Ca nous appliquerons la règle de PAULING, relative au rapport des nombres de valences : les 6 premiers voisins auront un nombre de valence $n = 0{,}5/6 = 2/12$; pour les seconds : $n = 0{,}5/12 = 1/24$.

Le bore est trivalent, grâce à ses électrons $2s^2$, $2p$. Le groupement B_6 est entouré de 8 Ca, et échange un électron avec eux. Ceci nous donne un nombre de valence $n = 1/8$. Chaque B garde donc 3-1/6 = 17/6 électrons pour assurer les liaisons B-B. Comme il y a 5 voisins $n = 17/6.5 = 17/30$.

En résumé, nous pouvons dresser le tableau donnant les nombres de valences n des différentes liaisons. Il leur correspond des rayons atomiques R (A → B) déduits de la loi déjà utilisée :

$$R(n) = R(I) + 0{,}3 \log (1/n).$$

Les R (I) sont tirés du tableau donné par PAULING. La dernière ligne du tableau ci-contre donne le rayon R_{exp} (A → B) déduit des mesures cristallographiques, avec l'hypothèse habituelle des atomes tangents les uns aux autres. Les résultats obtenus coïncident à 1 % près avec les résultats expérimentaux ce qui constitue une belle vérification de la théorie de PAULING. La seule exception est celle des seconds voisins Ca-Ca qui, selon l'habitude ne donnent qu'un ordre de grandeur.

Rayons atomiques dans CaB_6.

	A → B	Ca → Ca	Ca → Ca	Ca → B_6	B_6 → Ca	B → B
Nombre d'électrons de valence....	x	0,5	0,5	1	1	17/6
Nombre de voisins	N	6	12	8	8	5
Nombre de valence x/N	n	1/12	1/24	1/8	1/8	17/30
	R_1	1,736	1,736	1,736	0,80	0,80
	R (n)	2,06	2,15	2,01	1,07	0,87
	R_{exp}	2,07	2,92	1,99	1,07	0,86

Notons en particulier que la distance Ca → B, calculée avec $x = 0{,}207$ pour le paramètre du bore, est égale à 3,06, cependant que la théorie ci-dessus donne 3,08, attribuant au bore un rayon R (B-Ca) = 1,07 nettement supérieur au rayon R (B → B) = 0,86 ; au contraire le rayon du calcium R (Ca → B) = 2,01 est inférieur au rayon R (Ca → Ca) = 2,06. Cette interprétation quantitative confirme la remarque de Bertaut et Blum, suivant laquelle le rayon du bore dans la direction B → M est anormalement élevée dans les composés en MB_2, en MB_6 et dans UB_{12}.

Paramètre des hexaborures [voir ([16]) et ([17])]

Métal.........	Ca	Sr	Y	Ba	La
a (A).........	4,145	4,198	4,113	4,268	4,157
(B → B).......	1,72	1,74	1,69	1,78	1,72

Métal.........	Ce	Pr	Nd	Gd	Er	Yo
a (A).........	4,141	4,129	4,128	4,112	4,110	4,144
(B → B).......	1,71	1,71	1,71	1,71	1,70	1,71

2. Cas de SrB_6, YB_6, BaB_6 et LaB_6.

Parmi toute la série des hexaborures connus SrB_6 et BaB_6 sont les deux seuls dont le rayon de l'atome métallique soit très supérieur à la moyenne. Pauling a montré ([4]) que l'on pouvait passer des rayons de Ca, Sr et Ba aux rayons de Sc, Y et La non seulement par la contraction des valences (passage de $n = 2/12$ à $n = 3/12$) mais aussi en ajoutant à cette contraction le changement de nature de ces valences. Alors que les alcalino-terreux ont des liaisons hybrides (*s*, *p*), Sc, Y et La commencent à présenter un « caractère 3*d* », et les liaisons sont de la forme : (*s*, *p*, *d*). Avec tous ces atomes, nous nous trouvons donc dans la zone limite où les « caractères 3*d* » commencent à intervenir plus ou moins pour contracter plus ou moins le réseau.

Il était impossible au squelette de bore de se dilater au point d'admettre les atomes Sr et Ba dans l'état (*s*, *p*) initial. Aussi pouvons-nous supposer qu'un apport de « caractère 3*d* » est venu diminuer suffisamment leurs rayons pour que les réseaux SrB_6 et BaB_6 deviennent possibles. Le calcul montre qu'en prenant à peu près la moitié du « caractère 3*d* » de leurs voisins immédiats Y et La, les atomes Sr et Ba prennent les dimensions convenables.

Partant de ces données actuellement imprévisibles par une théorie rigoureuse, nous pouvons maintenant donner des conclusions précises :

Remarquons tout d'abord que lorsque l'on passe de Sr à Y et de Ba à La, le rayon B doit croître dans la même proportion que la maille a, soit 2 % environ, ce qui est confirmé. De plus en supposant que Y et La ont respectivement même « caractère 3*d* », dans les composés en question, que leurs voisins Sr et Ba, ce qui est une approximation très vraisemblable, la construction suivante permet d'obtenir les rayons atomiques de Y et La :

Soit D (fig. 5) la droite des « rayons covalents tétraédriques » mise en évidence par Pauling, et joignant Sr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, etc... L'expérience montre que $R_1(z)$ est de la forme : $R_1(\delta, z) = A\text{-}Bz\text{-}(C\text{-}Dz)\delta$; la variation $R_1(z)$ à δ constant est linéaire. Les droites $R_1(z)$ à δ constant forment donc un faisceau de foyer B, où B est l'intersection de la droite D ($\delta = 0$) des « rayons covalents tétraédriques » avec la courbe des rayons métalliques covalents à δ variable. Si nous supposons le « caractère 3*d* » des liaisons dans SrB_6 égal à la moitié du caractère 3*d*, soit $\frac{\delta}{2}$, de Y métallique, nous obtenons les rayons $R_1\left(z, \frac{\delta}{2}\right)$ sur la droite D_2.

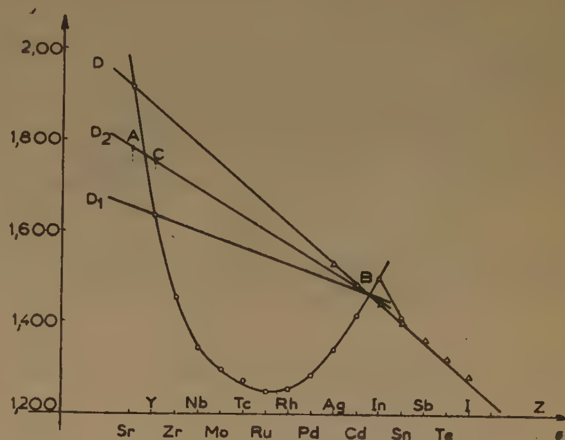


FIG. 5

En ajoutant à $R_1\left(Y, \frac{\delta}{2}\right)$ la correction due au nombre de valence 1,5/12 (l'Yttium est trivalent et non bivalent comme le Strontium) nous obtenons R_n (Y) ; d'où le tableau suivant :

	R_1	$R_1\left(\frac{\delta}{2}\right)$	n	R_n	R_{exp}
Sr....	1,914	1,785	1/12	2,107	2,099
Y ...	1,635	1,755	1,5/12	2,025	2,056

Les résultats expérimentaux sont ainsi prévus avec une bonne approximation.

3. Cas du Lanthane et des terres rares.

Partant de BaB_6, le même raisonnement va nous conduire au rayon de La dans LaB_6. La droite D (fig. 6) porté les rayons covalents tétraédriques, correspondant aux atomes bivalents : Sr, Eu, Yb pour lesquels $\delta = 0$. Du point A foyer du faisceau des droites R_1 (z) à δ constant, partent les 3 droites D ($\delta = 0$), D_1 et D_2.

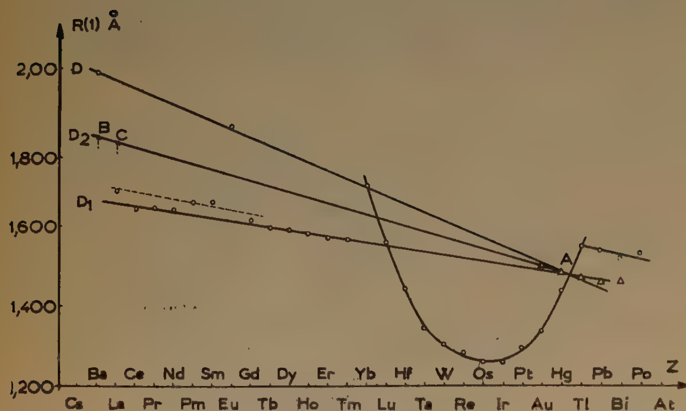


FIG. 6

Toutes les terres rares trivalentes semblent avoir des caractères *d* voisins, sauf La, Pm, et Sm. Si δ' désigne de caractère *d* commun attribuons $\delta'/2$ à Ba et à La (droite D_2), comme nous l'avons fait précédemment pour Sr et Y. Alors les R_1 (Ba) et R_1 (La) sont donnés par les points B et C. Il leur correspond les résultats suivants :

	R	$R_1\left(\frac{\delta}{2}\right)$	n	R_n	R_{exp}
Ba....	1,981	1,825	1/12	2,147	2,134
La....	1,690	1,812	1,5/12	2,082	2,078

Nous trouvons un excellent résultat en accord avec l'expérience. Les autres terres rares donnent des hexaborures très voisins de La B_6. En particulier, Y donne la même maille que les terres rares trivalentes ce qui suggère la valence trois pour Yb, résultat confirmé par l'étude magnétique ([6]). On peut penser, à partir de cette constance du paramètre *a* dans ces composés qu'il se produit une diminution progressive, à peu près linéaire du nombre δ, lorsque l'on passe de La à Lu. Pour LuB_6, δ serait à peu près nul.

Ainsi à partir d'hypothèses simples sur le nombre d'électrons de valence échangés entre atomes voisins, et sur le caractère hybride de ces liaisons métalliques covalentes, on peut obtenir une explication vraisemblable des propriétés structurales des hexaborures. Pour l'hexaborure de calcium, nous n'avons eu qu'à appliquer les règles données par Pauling, et déjà maintes fois vérifiées. Pour les hexaborures des métaux plus lourds, nous avons dû faire appel à des variations dans le caractère *d* qui permettent aux atomes métalliques de se caser dans les lacunes du squelette de Bore. Les propriétés de conductibilité électriques et les moments magnétiques sont caractéristiques des métaux, et dans cette perspective, nous devons considérer les hexaborures comme constitués par un empilement cubique d'atomes métalliques, chaque cube élémentaire contenant un groupement B_6 qui dilate le réseau métallique ainsi formé. Au contraire, les propriétés structurales (rayons atomiques, distances interatomiques, points de fusion très élevés, grande dureté) sont à considérer sous l'angle complémentaire d'un squelette de Bore composé de files d'octaèdres solidement organisés et très peu déformables. Dans les lacunes de cette structure en B_6, les atomes métalliques sont insérés et sont reliés par les échanges électroniques aux groupements voisins et entre eux. Cette dualité structurale permet de mieux comprendre les propriétés curieuses de ces composés apparemment complexes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pauling. — *The nature of the chemical bond*, Oxford (1948).
(2) Pauling. — *Colloque sur la liaison chimique*, Paris, (1950) (C.N.R.S.).
(3) Pauling. — *Acta Crist* (1948), **1**, p. 212.
(4) Pauling. — *I. Ann. Chem. Soc.* (1947), **69**, p. 551.
(5) Néel. — *C. R.* (1932), **194**, p. 2035.
(6) R. Benoit. — *J. Chimie Phys.* (1955)
(7) Néel, Benoit. — *C. R.* (1953), **237**, p. 444.
(8) Klemm, Sodorman. — *Z. Anorg. Chem.* (1935), **225**, p. 273.
(9) Bertaut. — *Comm. pers.*
(10) Lundqvist. — *Z. f. Anorg. All. Chem.* (1938), **239**, p. 85.
(11) Lundqvist. — *Arkiv for Kenir*, Stockohlm (1947), **24**, p. 1
(12) Foex. — *J. Chem. Phys.* (1938), **8**, p. 37.
(13) Bertaut et Blum. — *C. R.* (1950), **231**, p. 626.
(14) *Strukturbericht, III.*
(15) R. Benoit. — *C. R.* (1950) **231**, p. 1216.
(16) Kiessling. — *Acta Chem. Scandinavia* (1950), **4**, p. 209
(17) Bertaut et Blum. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2621.
(18) T. Rosenqvist. — *NTH. Trykk. Trondheim* (1953).

ÉTUDE INFRA-ROUGE ET DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES DE QUELQUES PARAQUINONES POLYCYCLIQUES

par Marie-Louise JOSIEN et Jean DESCHAMPS
Faculté des Sciences de Bordeaux

Manuscrit reçu le 28-11-54

SOMMAIRE

Quelques paraquinones polycycliques linéaires ont été étudiées par spectroscopie infra-rouge dans la région de 1.600 à 1.700 cm^{-1} Les résultats obtenus ont été discutés en fonction des diagrammes moléculaires calculés par la méthode des orbitales moléculaires. Cette discussion souligne l'importance de la place du noyau quinonique dans la chaîne de noyaux.

De nombreux travaux ont été publiés au cours de ces dernières années sur la vibration de valence $\nu(C=O)$, tant du point de vue expérimental que théorique.

Dans leurs divers mémoires de spectroscopie infra-rouge sur la vibration de valence du groupement carbonyle dans les quinones, Josien et Fuson en particulier ont étudié d'une manière systématique les petites variations de fréquence dues à l'environnement moléculaire (substituants, noyaux condensés). Leurs divers mémoires ([1], [2], [3], [4], [5]) contiennent une liste importante de fréquences relatives à divers composés contenant un noyau quinonique et donnent une bibliographie détaillée [voir en particulier la référence ([2])]. Une étude de quelques *p*.benzoquinones substituées a été faite récemment, à l'état solide, par Souchay, Tatibouet et Barchewitz ([7]).

D'un point de vue théorique d'autre part, Berthier, Pullman et Pontis ([6]) ont montré que les modifications de la constante de force, donc des fréquences, sont dues essentiellement aux changements de structure électronique de la liaison sous l'influence du reste de la molécule. Ils admettent que la masse réduite M qui intervient dans la formule $\nu = 2\pi\sqrt{\frac{k}{M}}$ reste pratiquement constante dans tous les groupements carbonyles. Ils montrent, de plus, qu'il est possible, au moyen d'une relation générale due à Coulson et Longuet-Higgins ([8]), de relier cette constante de force à l'indice de liaison et à l'autopolarisabilité de la liaison C=O. Leurs recherches ont porté sur un ensemble de molécules conjuguées contenant le groupement carbonyle, parmi lesquelles figurent seulement quelques quinones.

Nous avons voulu continuer cette étude, en l'appliquant à une série de corps homologues, quelques paraquinones polycycliques linéaires, afin d'essayer de rendre compte des variations de fréquence trouvées dans un ensemble de corps plus restreint, mais présentant une continuité de propriétés plus grande que celui étudié par Berthier, Pullman et Pontis.

ÉTUDE INFRA-ROUGE

Dans leurs premiers travaux effectués sur les quinones, Josien et Fuson ont enregistré, avec un prisme de chlorure de sodium, les vibrations de valence $\nu(C=O)$ des composés qu'ils ont étudiés. Disposant d'un prisme de fluorure de calcium plus dispersif que le chlorure de sodium dans la région de 1.600 à 1.800 cm^{-1}, nous avons repris certaines de ces mesures et enregistré les spectres de quelques autres corps.

L'appareil utilisé pour ce travail est un spectromètre enregistreur Perkin-Elmer, modèle 12 C, à simple passage (*). La précision obtenue est de l'ordre de $\pm$ 1 cm^{-1} pour des bandes fines. Il est donc possible de détecter des variations de fréquence de l'ordre de quelques cm^{-1}.

Les quinones étudiées ont toutes été recristallisées, puis purifiées par sublimation ; nous avons tenu, en effet, en reprenant des mesures déjà faites, à enregistrer les spectres de produits de pureté vérifiée. Ceci explique sans doute certaines divergences faibles entre nos mesures et celles précédemment publiées.

I. Région de 1.600 à 1.800 cm^{-1}.

La figure 1 donne la superposition d'un spectre de 9-10 anthraquinone dissoute dans le tétrachlorure de carbone et d'un spectre du même solvant pur,

(*) Cet appareil appartient à l'Institut du Pin de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Nous remercions vivement M. le doyen Brus qui a bien voulu le mettre à notre disposition.

accompagné des bandes de la vapeur d'eau atmosphérique. Il est possible de se rendre compte du gain de résolution en comparant cette figure avec la figure analogue publiée par JOSIEN et FUSON ([2]). Cependant, la présence des bandes de vapeur d'eau rend délicat l'établissement des courbes d'absorption. C'est pourquoi nous avons tenu à vérifier les courbes obtenues avec le spectromètre simple faisceau à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER, modèle 21 C, double faisceau, muni d'un prisme de fluorure de calcium (*).

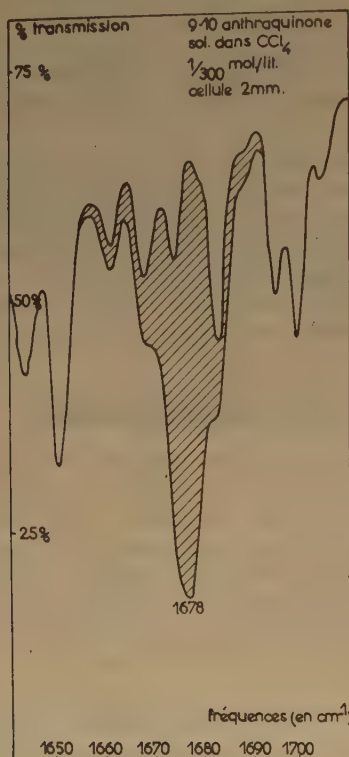


Fig. 1.

Il est, de plus, nécessaire de tenir compte de l'état physique de la molécule étudiée et du solvant employé lorsqu'il s'agit de solutions. Des études récentes ([9], [10], [11], [12]) ont montré qu'il existait un « effet de solvant » en relation avec la constante diélectrique du solvant et avec ses possibilités de donner des associations avec la molécule du soluté. Pour avoir des résultats comparables entre eux, il est donc nécessaire d'opérer avec le même solvant, inerte quant aux associations. Nous avons employé ici le tétrachlorure de carbone.

(*) Ces spectres ont été enregistrés grâce à l'obligeance de M. GUÉRON et de M. ROTH, du Commissariat à l'Energie Atomique, à qui nous adressons nos bien sincères remerciements.

Le tableau I donne les résultats des mesures effectuées, comparées à celles de JOSIEN et FUSON, avec lesquelles elles se trouvent en très bon accord, en ce qui concerne $\nu(C=O)$.

La figure 2 montre la forme des bandes d'absorption de quelques-unes des quinones étudiées.

Discussion

1. *Effet d'accolement des noyaux benzéniques.*

Nous donnons (fig. 3) un graphique analogue à celui de JOSIEN et FUSON ([4]), montrant que l'accroissement de fréquence consécutif à l'accolement successif de noyaux se stabilise rapidement.

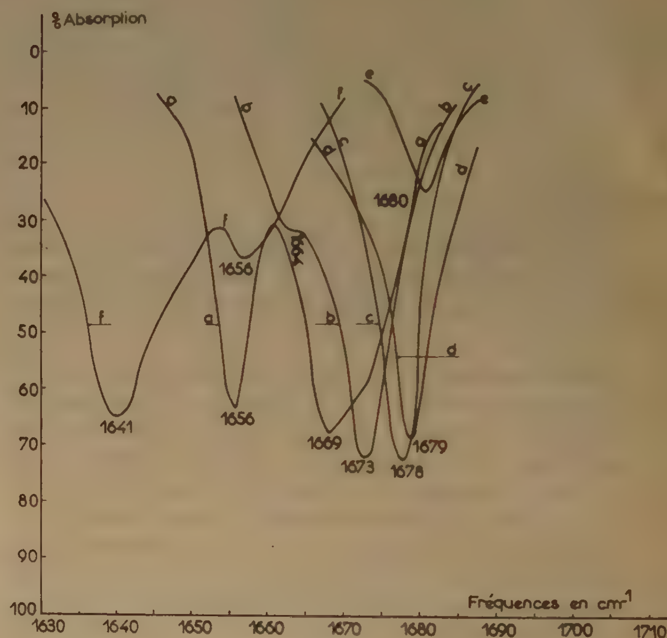


Fig. 2.

a) p benzoquinone
b) 1-4 naphtoquinone
c) 9-10 anthraquinone
d) 5-12 naphtacène quinone
e) 6-13 pentacène quinone
f) duroquinone

2. *Existence d'une seconde bande voisine de $\nu(C=O)$.*

L'apparition d'une seconde bande de fréquence voisine de celle de $\nu(C=O)$, indiquée entre parenthèses dans le tableau I, n'a pratiquement pas été signalée dans la littérature, mais a déjà été entrevue par JOSIEN et FUSON (non publié). Toutefois, COSGROVE, DANIELS, WHITEHEAD et GOULDEN ([13]) indiquent deux bandes situées à 1 660 et 1 676 cm^{-1} pour la *p*.benzoquinone. Si la valeur inférieure 1.660 est

Tableau I

	Quinone	Trouvé	Josien et Fuson	Provenance
I	*p*.benzoquinone	(1656) 1669	1667	Prolabo.
II	1-4 naphtoquinone	(1664) 1673	1675	Paris-Labo.
III	1-4 anthraquinone................	1674 (*)		
IV	9-10 diphényl-1-4 anthraquinone ...	(1621) 1670		Collège de France.
V	9-10 anthraquinone...............	1678	1679	Prolabo.
VI	5-12 naphtacènequinone	1679	1682	Deux échantillons : un du Collège de France, un préparé au Laboratoire.
VII	7-8-9-10 tétrahydro-5-12 naphtacène quinone	1677		Préparée au Laboratoire.
VIII	6-13 pentacène quinone	1680	1680	Collège de France.
IX	Duroquinone	(1656) 1641	1641	M. Souchay.
X	Chloranile	1695	1695	

(*) Valeur approchée déduite de la valeur du corps IV.

Nous tenons à remercier M. A. Etienne, du Collège de France, et M. P. Souchay, Professeur à la Sorbonne, pour les produits qu'ils ont eu l'amabilité de mettre à notre disposition.

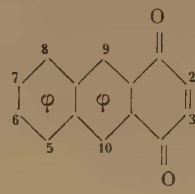
Formules des composés étudiés



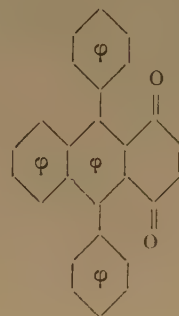
I



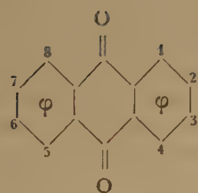
II



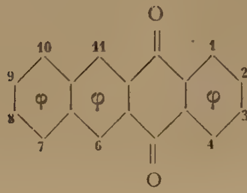
III



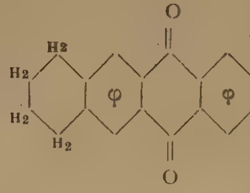
IV



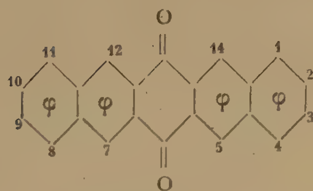
V



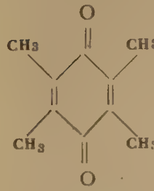
VI



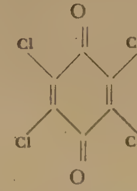
VII



VIII



IX



X

voisine de notre propre résultat, la valeur supérieure 1.676 paraît surprenante, les spectres ayant été enregistrés avec une solution dans le chloroforme, solvant donnant généralement une fréquence plus faible que celle observée dans le tétrachlorure de carbone (2). Les auteurs cités ne font d'ailleurs, dans leur note très courte, aucun commentaire sur l'existence de ces deux bandes.

Il est tout à fait remarquable de constater que cette seconde bande, — d'intensité forte pour la *p*.benzoquinone, moyenne pour la duroquinone et la 9-10 diphényl 1-4 anthraquinone, faible pour la 1-4 naphtoquinone — n'apparaît que dans les composés dont le noyau quinonique se trouve au bout de la chaîne de noyaux condensés, et qui possèdent par là une double liaison C=C vraie (voir seconde partie). Ce sont d'autre part ces mêmes corps qui donnent la branche inférieure du graphique de la figure 3, avec des fréquences se stabilisant aux environs de 1.675 cm^{-1}, alors que la 9-10 anthraquinone et ses homologues supérieurs, dont le noyau quinonique est en position médiane, donnent un palier aux environs de 1.680 cm^{-1} (branche supérieure du graphique).

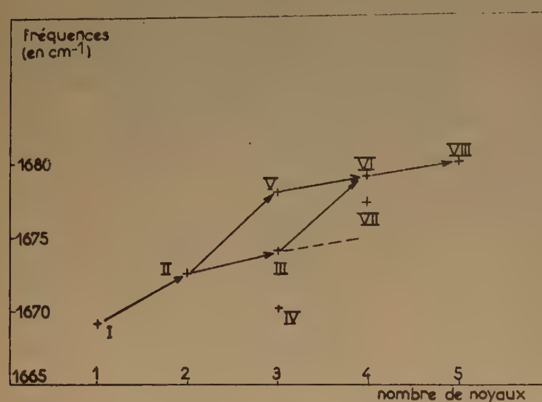


Fig. 3. — Variation de la fréquence de valence C=O dans les paraquinones en fonction de l'accolement successif de noyaux benzéniques

A la suite de ces remarques, nous proposons l'attribution de cette seconde bande située entre 1.620 et 1.665 cm^{-1} à la vibration de valence C=C du squelette. En faveur de cette hypothèse, on peut citer les valeurs publiées par JOSIEN et FUSON (5) pour les vibrations de valence d'une double liaison C=C conjuguée avec un groupement carbonyle. Cependant, il paraît à première vue anormal que les doubles liaisons des quinones de ce type soient actives en infra-rouge étant donné les symétries de ces composés. La *p*.benzoquinone par exemple appartient au groupe de symétrie D_{2h} et les doubles liaisons sont parfaitement symétriques à l'état d'équilibre, donc leur vibration devrait être inactive en infra-rouge. Toutefois, la vibration C=O active en infra-rouge fait partie du groupe B_{2u}, dans lequel les deux C=O vibrent antisymétriquement l'un par rapport à l'autre. Dans ces conditions, on peut penser que la vibration des C=O induit une polarité des liaisons C=C qui les rendrait actives. Nous reviendrons sur ce point dans la partie théorique de ce mémoire.

L'existence de cette seconde bande est de plus à rapprocher des résultats obtenus, en 1953, dans l'étude des 1-4 naphtoquinones substituées en 2 par des halogènes, composés pour lesquels deux bandes ont été trouvées (4) (tableau II). L'interprétation alors proposée reposait sur la dissymétrie introduite par le substituant sur les C=O eux-mêmes, dissymétrie pouvant justifier deux bandes ν(C=O). Il nous paraît maintenant plus vraisemblable de penser que c'est la vibration ν(C=C) de ces quinones qui est rendue particulièrement active grâce à la dissymétrie introduite par l'atome d'halogène fixé sur la double liaison.

TABLEAU II

Naphtoquinones	Première bande (attrib. aux C=C ?)	Deuxième bande (attrib. aux C=O)
2-chloro	1672	1684
2-bromo	1670	1686
2-méthyl-3-bromo ..	1669	1681

3. *Cas de quelques quinones substituées.*

La 9-10 diphényl 1-4 anthraquinone présente sa bande ν(C=O) à 1.670 cm^{-1} ; l'effet d'abaissement dû aux groupements phényles constaté pour les mésoanthraquinones (2) nous permet de déduire que la fréquence de la 1-4 anthraquinone, dont nous n'avons pas eu d'échantillon se situerait aux environs de 1.674 cm^{-1} (28). Cette quinone présente une seconde bande à 1.621 cm^{-1} attribuable aux phényles substituants ou à la fréquence ν(C=C) du noyau benzénique.

Pour la 7-8-9-10 tétrahydro 5-12 naphtacène quinone, préparée au laboratoire suivant la technique de SCHROETER (14) et de FIESER (15), en vue de l'obtention de la 5-12 naphtacène quinone, on trouve une bande ν(C=O) à 1.677 cm^{-1}. Cette fréquence est normale puisque cette quinone est, en quelque sorte, une 9-10 anthraquinone 2-3 disubstituée par des radicaux aliphatiques ; sa fréquence doit donc être légèrement inférieure à celle de la 9-10 anthra-

quinone, celle de la 2 méthyl 9-10 anthraquinone est à 1.676 cm^{-1} (2).

La duroquinone présente une bande à 1.641 cm^{-1} attribuable à $\nu(C=O)$ (5), l'abaissement de fréquence par rapport à la benzoquinone étant dû à la présence des groupements méthyles (4). La seconde bande à 1.656 cm^{-1} est, elle, attribuable à $\nu(C=C)$.

La bande C=O du chloranile est située à 1.695 cm^{-1} (4). La faible solubilité de cette quinone nous a contraints à utiliser une cellule épaisse (5 mm), d'où une opacité due au tétrachlorure de carbone dans la région située au-dessous de 1.670 cm^{-1}. Nous ne pouvons donc conclure au sujet de l'existence d'une seconde bande attribuable aux C=C.

II. Conclusions générales de l'étude infra-rouge.

L'analyse précédente distingue donc deux classes dans les paraquinones polycycliques non substituées : d'une part, celles qui présentent deux bandes dans la région de $\nu(C=O)$, d'autre part, celles qui n'ont qu'une bande simple dans la région de $\nu(C=O)$. La première catégorie correspond aux quinones « vraies » dont le noyau quinonique est en bout de chaîne et qui présentent un potentiel d'oxydo-réduction relativement élevé. Les quinones de la seconde catégorie sont les quinones dites « méso », du fait de l'emplacement du noyau quinonique.

DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES

De nombreux calculs ont déjà été faits sur les composés quinoniques. Citons, entre autres, ceux de Coulson (16), Bonino (17, 18), Evans (19, 20), Gold (21), ces deux derniers en vue d'une étude théorique des potentiels d'oxydo-réduction. Plus récemment, Berthier, Pullman et Pontis (6) ont publié les valeurs des indices de liaison et des autopolarisabilités de quelques quinones.

Nos calculs des grandeurs structurales (indices de liaison, autopolarisabilité, etc.) ont été effectués par la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation L.C.A.O. sans recouvrement. Les paramètres utilisés pour le groupement carbonyle $\alpha_o = \alpha_c + 1{,}2\,\beta_{cc}$, $\beta_{co} = 2\,\beta_{cc}$, sont ceux employés par Berthier, Pullman et Pontis (6) après Bonino et Scrocco (22) qui, d'ailleurs, ne les ont pas appliqués à leur étude des quinones. Une critique de la validité de ces paramètres se trouve dans l'article de Berthier, Pullman et Pontis.

I. Diagrammes moléculaires.

Nous donnons ci-dessous les diagrammes moléculaires complets des quinones étudiées (*). Les diagrammes de la *p.*benzoquinone et de la 9-10 anthraquinone sont identiques à ceux calculés par Berthier, Pullman et Pontis, indépendamment de nous, et qui, non publiés, nous ont été aimablement communiqués par leurs auteurs.

II. Discussion des résultats.

1. *Indices de structure.*

Il existe des doubles liaisons fortement localisées (indice supérieur à 0,890) dans le cas des composés dont le noyau quinonique se trouve en bout de chaîne. Ce sont ces mêmes quinones « vraies » qui présentent deux bandes dans la région de $\nu(C=O)$; elles correspondent, en outre, à la branche inférieure de la figure 3 et ont des potentiels d'oxydo-réduction relativement élevés (supérieurs à 0,4 volt).

Ces doubles liaisons très localisées disparaissent par accolement de noyaux benzéniques, ces noyaux conservant leur caractère aromatique (indice de liaison C—C du benzène : 0,667, indice de valence libre : 0,398). Ainsi, le passage de la *p.*benzoquinone à la 1-4 naphtoquinone se traduit par l'apparition d'un tel noyau benzénique, une double liaison subsistant sur le noyau quinonique. La 1-4 anthraquinone possède un noyau quinonique très voisin de celui de la 1-4 naphtoquinone, à côté d'un ensemble de deux noyaux très proche du naphtalène. La 9-10 anthraquinone présente deux noyaux benzéniques, la 5-12 naphtacène quinone un noyau benzénique et un naphtalénique et la 6-13 pentacène quinone, deux noyaux naphtaléniques.

A partir de la 9-10 anthraquinone, les quinones méso ont des propriétés chimiques qui se rapprochent de celles des dicétones, et leur potentiel d'oxydo-réduction, très faible pour la 9-10 anthraquinone, n'est plus mesurable pour les homologues supérieurs. Il semblerait donc — en plus des considérations d'énergies de résonance sur lesquelles nous allons revenir — que ce soit la disparition successive des doubles liaisons de la *p.*benzoquinone qui traduise cette variation brusque des propriétés de ces corps en indiquant un isolement plus grand des deux groupements carbonyle.

(*) La résolution des équations séculaires, commencée par nous, a été vérifiée et complétée par les soins de l'Institut Blaise Pascal du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous tenons à remercier vivement M. Couffignal, Directeur du Laboratoire de Calcul Mécanique, et M. J. Peltier.

1,308
0,783 0,955

1,323
0,968 0,777
0,980 1,002 0,951

1,331
0,991 0,952 0,779
0,991 0,991 1,013 0,950

1,332
0,968 0,772
0,978 0,999

1,338
0,992 0,955 0,774 0,970
0,992 0,991 1,011 0,998 0,979

1,342
0,775 0,955 0,992
1,010 0,991 0,992

1. — Charges.

0,856
0,309
0,903

0,857
0,666 0,644 0,294 0,314
0,663 0,607 0,899

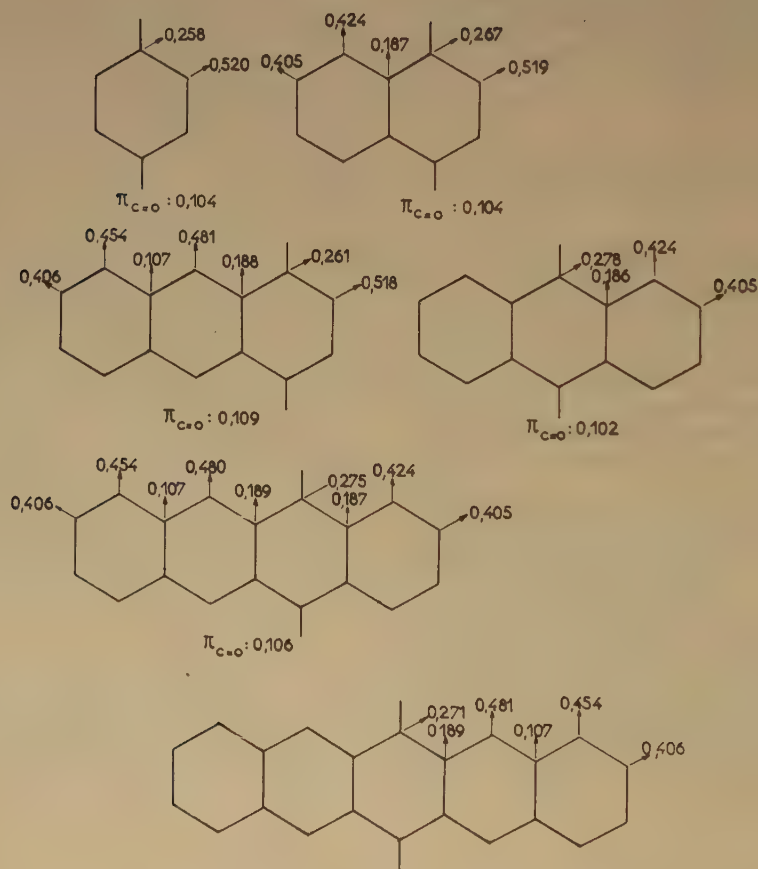
0,853
0,720 0,558 0,552 0,699 0,301 0,317
0,606 0,515 0,544 0,897

0,860
0,665 0,643 0,297
0,662 0,606

0,857
0,721 0,557 0,554 0,698 0,302 0,298 0,642 0,666
0,605 0,514 0,543 0,605 0,661

0,855
0,303 0,697 0,555 0,557 0,721
0,543 0,514 0,606

2. Indices de liaison.



3. — Indices de valence libre et antopolarisabilités.

Il faut cependant remarquer que l'accolement d'autres noyaux benzéniques non adjacents au noyau quinonique entraîne, dans la présente approximation de calcul, une diminution de l'indice de liaison du carbonyle, en contradiction avec la stabilisation des fréquences des vibrations de valence ν(C=O) (fig. 3) ; le sens de variation des autopolarisabilités accentue encore ce désaccord. Il est possible que ces résultats soient dus à un choix inadéquat des paramètres employés, en particulier au fait de ne pas tenir compte du caractère simple des liaisons contiguës au carbonyle, caractère qui ressort des mesures expérimentales des longueurs de liaison (27). Le choix des paramètres joue certainement un rôle important dans le calcul des diverses grandeurs, car un tel effet d'abaissement ne se remarque pas dans le cas du 1-4 anthraquinodiméthane calculé par Pullman, Berthier et Pullman (23). L'un de nous poursuit actuellement des recherches dans ce sens.

2. *Energies de résonance.*

Les énergies de résonance (ou de délocalisation) calculées comme étant la différence entre la somme des énergies des orbitales occupées et l'énergie qu'aurait la molécule si les liaisons étaient localisées, indiquent le gain de stabilité dû à la délocalisation des électrons π.

Il résulte de l'examen du tableau III que l'énergie de résonance moyenne par électron π croît d'un terme à l'autre de la série, ce qui traduit une stabilisation importante. Inférieure à celle de l'hydrocarbure correspondant pour les premiers termes, l'énergie de résonance des quinones croît rapidement au point de dépasser celle de l'hydrocarbure dans le cas de la pentacène quinone.

D'autre part, lorsque l'on passe de la *p*.benzoquinone à la 1-4 naphtoquinone, il y a un accroissement d'énergie de résonance de 1,963 β ; cet accroissement est de 1,958 β en passant de la 1-4 naphtoquinone à la 9-10 anthraquinone : dans les deux cas, il est très voisin de l'énergie de résonance du noyau benzénique lui-même. Lorsque l'on passe de la 1-4 naphtoquinone à la 1-4 anthroquinone, l'accroissement est de 1,695 β ; entre la 9-10 anthraquinone et la 5-12 naphtacène quinone, il est de 1,691 β et entre la 5-12 naphtacène quinone et la 6-13 pentacène quinone, de 1,691 β. Dans ces trois derniers cas, il est donc très voisin de celui qui résulte du passage du noyau benzénique au noyau naphtalénique (1,683 β). Il en résulte une règle d'additivité très simple pour le calcul approché des énergies de résonance des quinones, connaissant

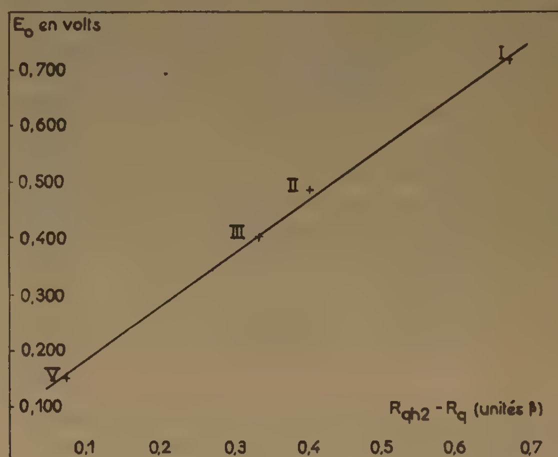


Fig. 4.

celle du premier terme : il suffit d'ajouter à l'énergie de la quinone immédiatement inférieure la différence entre l'énergie de l'hydrocarbure aromatique ajouté et l'énergie de résonance de l'hydrocarbure immédiatement inférieur à ce dernier. Le tableau IV donne les énergies de résonance ainsi calculées comparées aux résultats obtenus par calcul direct, l'erreur relative ne dépassant pas 2 %.

Tableau III

Energies de résonance des quinones polycycliques étudiées

Quinones	Energies de résonance (en unités β)	Energies de résonance moyenne par électron π	Energie de résonance de l'hydrocarbure correspond.
p.benzoquinone	1,318	0,165	2
1-4 naphtoquinone	3,281	0,273	3,683
1-4 anthraquinone	4,976	0,311	5,314
9-10 anthraquinone	5,239	0,327	5,314
5-12 naphtacène quinone	6,930	0,346	6,932
6-13 pentacène quinone	8,621	0,359	8,544

Relation avec les potentiels d'oxydo-réduction.

Divers auteurs ([19], [20], [21]) ont relié les énergies de résonance aux potentiels d'oxydo-réduction. Nous examinerons le rapport entre potentiel d'oxydo-réduction et énergie de résonance des quinones.

Si l'on admet, en première approximation, que l'énergie de résonance des hydroquinones est, à une constante près, celle des hydrocarbures correspondants, et si l'on étudie, pour les quatre quinones de la série dont le potentiel d'oxydo-réduction est connu, la variation de ce potentiel en fonction de la quantité $R_{\text{hydroquinone}}$-R_{quinone} ([24]), on trouve que les quatre points s'alignent d'une façon satisfaisante (tableau V et fig. 4).

III. Indice de structure, constante de force et fréquence.

Berthier, Pullman et Pontis ont appliqué au cas du vibrateur C=O la relation suivante, établie par Coulson et Longuet-Higgins ([8]) et exprimant la constante de force de la vibration de valence d'une liaison entre les atomes *r* et *s*, en fonction de l'indice de liaison p_{rs} et de l'autopolarisabilité de liaison π_{rs} :

$$k_{rs} = \xi\, p_{rs} + \sigma\,(1 - p_{rs}) + \left[\frac{\xi\;\sigma(s-d)}{\xi\, p_{rs} + \sigma(1-p_{rs})}\right]^2 \frac{\pi_{rs}}{2} \qquad (1)$$

relation où ξ et σ sont respectivement les constantes de force des liaisons double et simple « pures », *d* et *s* les longueurs de ces mêmes liaisons.

Bonino et Scrocco ([22]) avaient précédemment utilisé la relation plus simple :

$$k_{rs} = \xi\, p_{rs} + \sigma\,(1 - p_{rs}) \qquad (2)$$

ne tenant pas compte de l'autopolarisabilité. Berthier, Pullman et Pontis ont montré que le terme ainsi supprimé, bien que petit, n'était cependant pas négligeable. Ce terme dépend d'ailleurs de la valeur adoptée pour l'intégrale d'échange β_{C-C} puisque les polarisabilités sont exprimées en $1/\beta_{C-C}$. Nous avons, pour notre part, adopté la valeur habituelle $\beta_{C-C} = 1{,}39.10^{-12}$ erg.

1. *Détermination de* ξ.

Le fait de tenir compte de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène au moyen du paramètre α_0, entraîne un indice de liaison toujours inférieur à l'unité pour le carbonyle isolé (0,958 avec les paramètres utilisés ici). Ceci nécessite une détermination de la constante ξ correspondant à l'indice de liaison unitaire, constante qui ne peut être tirée directement de l'expérience. Il faut donc choisir un corps de référence, déterminer la constante de force de son groupement carbonyle et la porter dans la relation (1) pour obtenir ξ.

Berthier, Pullman et Pontis ont choisi l'aldéhyde formique ($p_{C-O} = 0{,}958$, $\pi_{C-O} = 0{,}048$) dont la constante de force et la fréquence C=O sont connues d'après les travaux de Sutherland et Dennison ([25]). En prenant $d = 1{,}22$ Å, $s = 1{,}44$ Å,

Tableau IV

Quinones	Energies de résonance calculée par additivité	Energies de résonance obtenues par calcul direct
p.benzoquinone		1,318
1-4 naphtoquinone	1,318 + 2 = 3,318	3,281
1-4 anthraquinone	3,318 + 1,683 = 5,001	4,976
9-10 anthraquinone	3,318 + 2 = 5,318	5,239
5-12 naphtacènequinone	(5,001 + 2 = 7,001 (5,318 + 1,683 = 7,001	6,930
6-13 pentacène quinone	7,001 + 1,683 = 8,684	8,621

Tableau V

Potentiels d'oxydo-réduction et énergies de résonance

	Quinones	Energies de résonance R_q	Energies de résonance des hydroquinones correspondantes R_{qh_2}	R_{qh_2} — R_q	Potentiel d'oxydo-réduction E_0 en volts ([24])
I	*p*.benzoquinone	1,318	2	0,682	0,715
II	1-4 naphtoquinone	3,281	3,683	0,402	0,484
III	1-4 anthraquinone	4,976	5,314	0,338	0,401
V	9-10 anthraquinone	5,239	5,314	0,075	0,154

$\sigma = 5.10^5$ dynes/cm, ils déterminent ainsi pour ξ la valeur : $13{,}95.10^5$ dynes/cm.

Nous avons pensé qu'il était préférable dans le cas de notre étude, de choisir comme corps de référence un des composés de la série examinée ; nous avons pris la *p*.benzoquinone.

2. *Calcul des constantes de force et des fréquences.*

En admettant, en première approximation, que les couplages mécaniques du C=O sont suffisamment faibles pour que l'on puisse écrire :

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \text{avec } M = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 et m_2 étant respectivement les masses des atomes de carbone et d'oxygène, on peut calculer à partir de la fréquence de la vibration de valence du carbonyle dans la *p*.benzoquinone une valeur approchée de la constante de force : de la formule $k = 4\pi^2 \nu^2 M$, on tire, pour $\nu = 1.669$ cm^{-1}, $k = 11{,}25.10^5$ dynes/cm. Cette valeur, portée dans la relation (1) donne alors pour ξ $12{,}94.10^5$ dynes/cm.

Après avoir calculé ensuite, au moyen de la relation (1) les constantes de force des groupements carbonyle dans les quinones étudiées, on peut obtenir des valeurs approchées pour les fréquences à partir de l'expression :

$$\frac{\nu}{\nu_{ref}} = \sqrt{\frac{k}{k_{ref}}}$$

Nous donnons dans le tableau VI les différentes fréquences ainsi calculées, comparées avec les fréquences mesurées, et avec les fréquences calculées en utilisant la valeur de ξ employée par Berthier, Pullman et Pontis.

Les fréquences calculées pour la 1-4 naphto et la 9-10 anthraquinone en prenant la *p*.benzoquinone comme corps de référence sont donc pratiquement en aussi bon accord avec les données expérimentales que celles calculées avec l'aldéhyde formique comme corps de référence. Elles présentent également le même défaut d'être moins étalées que les valeurs expérimentales. Par contre, nous n'avons pas calculé les fréquences théoriques des autres quinones, les indices de liaison et les autopolarisabilités indiquant un sens de variation en désaccord avec les faits expérimentaux ; nous poursuivons actuellement l'analyse de cette divergence entre théorie et expérience.

3. *Interprétation de l'activité infra-rouge des doubles liaisons.*

Nous avons signalé plus haut le problème de l'attribution de la seconde bande présentée par les quinones vraies dans la région de 1.600 cm^{-1}. Cette bande pourrait être due à une vibration $\nu_{C=C}$ du noyau quinonique si l'on admet l'induction d'une polarité ainsi que nous l'avons envisagé dans la première partie. Nous voudrions essayer ici de donner une interprétation plus détaillée au moyen des polarisabilités atome-liaison définies par Coulson et Longuet-Higgins [26].

Ces auteurs définissent la polarisabilité d'un atome r sous l'influence de la variation d'intégrale d'échange de la liaison entre les atomes s et t, comme étant la quantité $\pi_{r,st} = \frac{dq_r}{d\beta_{st}}$, de telle sorte que la variation de l'intégrale d'échange β_{st} entraîne une variation de la charge q_r de l'atome r : $dq_r = \pi_{r,st}\, d\beta_{st}$.

Coulson et Longuet-Higgins ont proposé des expressions permettant de calculer les diverses polarisabilités définies par eux, et en particulier les polarisabilités atome-liaison en fonction des coefficients des fonctions orbitales utilisées pour les calculs des grandeurs structurales par la méthode des orbitales moléculaires.

Ils signalent d'autre part que les vibrations de valence sont l'une des causes importantes de variation de β ; en effet, lorsque la molécule vibre, la longueur des liaisons varie, et par voie de conséquence, les intégrales d'échange de ces liaisons varient également.

Comme d'autre part, l'absorption infra-rouge est due à une variation du moment électrique durant

Tableau VI

Quinones	ν mesuré (en cm^{-1})	$\xi = 12{,}94.10^5$ dynes/cm^{-1}		$\xi = 13{,}95.10^5$ dynes/cm^{-1}	
		$k_{calc} \times 10^{-5}$	ν_{calc}	$k_{calc} \times 10^{-5}$	ν_{calc}
p.benzoquinone	1669	(11,25)	(1669)	12,40 (*)	1673 (*)
1-4 naphtoquinone	1673	11,28	1671	12,42	1674
9-10 anthraquinone	1678	11,31	1674	12,45 (*)	1676 (*)

(*) Valeurs données par Berthier, Pullman et Pontis.

les vibrations, l'intensité d'absorption sera donc fonction des coefficients $\pi_{r,st}$ par l'intermédiaire de l'apparition de nouvelles charges, égales et de signe contraire, sur les carbones de la double liaison.

En effet, si nous calculons les polarisabilités :

$$\pi_{2,1-7},\ \pi_{2,4-8},\ \pi_{3,1-7},\ \pi_{3,4-8},\ \pi_{5,1-7},\ \pi_{5,4-8},\ \pi_{6,1-7},\ \pi_{6,4-8}.$$

nous avons par suite des symétries :

$$\pi_{2,1-7} = \pi_{6,1-7} = \pi_{3,4-8} = \pi_{5,4-8}$$
$$\pi_{2,4-8} = \pi_{6,4-8} = \pi_{3,1-7} = \pi_{5,1-7}$$

Comme d'autre part les deux C=O vibrent antisymétriquement, nous pouvons désigner par $+\, d\beta_{C=O}$ la variation d'intégrale d'échange entre les atomes 1 et 7 par exemple, et par $-\, d\beta_{C=O}$ celle entre les atomes 4 et 8, de telle sorte que les variations des charges q_2 et q_3 seront :

$$dq_2 = (\pi_{2,1-7} - \pi_{2,4-8})\ d\beta_{C=O}$$
$$dq_3 = (\pi_{3,1-7} - \pi_{3,4-8})\ d\beta_{C=O} = -(\pi_{2,1-7} - \pi_{2,4-8})\ d\beta_{C=O} = -\, dq_2$$

On voit donc que par le moyen des polarisabilités atome-liaison, il est possible de prévoir, à partir des vibrations de valence des groupements carbonyle, l'apparition sur les doubles liaisons d'un moment électrique expliquant leur activité en infra-rouge.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Spectroscopie infra-rouge et diagrammes moléculaires théoriques des paraquinones montrent donc l'importance de la place du noyau quinonique dans ces composés. Les deux méthodes s'accordent pour voir dans l'existence ou l'absence de doubles liaisons fortement localisées un critère permettant leur différenciation en deux classes : les quinones vraies et les mésoquinones. Il subsiste toutefois une divergence entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les composés qui possèdent des noyaux benzéniques non adjacents au noyau quinonique. Des travaux sont en cours en vue d'améliorer l'approximation des calculs théoriques.

Nous remercions bien vivement M. B. PULLMAN pour l'intérêt actif qu'il a bien voulu prendre à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) JOSIEN et FUSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 478.
(2) JOSIEN et FUSON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **10**, 389.
(3) JOSIEN et FUSON. — *C. R.*, 1952, **234**, 1680.
(4) JOSIEN, FUSON, LEBAS et GREGORY. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 331.
(5) FUSON, JOSIEN et SHELTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2526.
(6) BERTHIER, PULLMAN et PONTIS. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 367.
(7) SOUCHAY, TATIBOUET et BARCHEWITZ. — *J. Phys. et Rad.*, 1954, **15**, 533.
(8) COULSON et LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **193 A**, 456.
(9) JOSIEN et FUSON. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1169.
(10) JOSIEN et LASCOMBE. — *C. R.*, 1954, **238**, 244 et **239**, 51.
(11) JOSIEN et SOURISSEAU. — *C. R.*, 1954, **238**, 2525.
(12) LASCOMBE. — *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Bordeaux, juin 1954.
(13) COSGROWE, DANIELS, WHITEHEAD et GOULDEN. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4821.
(14) SCHROETER. — *Ber.*, 1921, **54**, 2242.
(15) FIESER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2329.
(16) COULSON. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 106.
(17) BONINO et ROLLA. — *Rend. Acad. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. et Nat.*, 1948, VIII, **4**, 25 et 274 ; VIII, **5**, 220 et 295.
(18) ROLLA. — *Bull. Sc. Fac. Bologna*, 1948, 28.
(19) EVANS, GREGERLY et DE HEER. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 312, et *Quart. Rev.*, 1950, **4**, 94.
(20) EVANS. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 109.
(21) GOLD. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 109.
(22) BONINO et SCROCCO. — *Rend. Acad. Lincei*, 1949, VIII, **6**, 421 ; 1950, VIII, **8**, 183.
SCROCCO et CHIORBOLI. — *Rend. Acad. Lincei*, 1950, VIII, **8**, 248.
(23) A. PULLMAN, BERTHIER et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 450.
(24) A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.
(25) SUTHERLAND et DENNISON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 158**, 227.
(26) COULSON et LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **191 A**, 39 et **192 A**, 16.
(27) ROBERTSON. — *Chem. Rev.*, 1935, **16**, 430.
STANLEY et SWINGLE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1409.
(28) Un échantillon de IH anthraquinone, don de M. ETIENNE du Collège de France, nous a permis de mesurer effectivement son $\nu(C=O)$ à 1.674 cm^{-1}.

TRAVAUX DU BUREAU INTERNATIONAL D'ÉTALONS PHYSICO-CHIMIQUES

IX. Etude des Constantes physiques de vingt composés organiques

par M. J. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND (*)

Manuscrit reçu le 15-12-54

SOMMAIRE

Le présent travail constitue une nouvelle contribution à une série d'articles, publiés dans le *Journal de Chimie Physique*, à partir de 1926 ; on y trouvera la description d'une série complémentaire de vingt substances organiques, purifiées avec soin, dont les principales constantes physico-chimiques ont été mesurées avec précision, constantes auxquelles vient s'ajouter pour la première fois la constante diélectrique.

Ce travail fait suite aux huit précédents de la même série publiés dans le *Journal de Chimie Physique* et est rédigé de la même façon que ceux-ci Le long intervalle qui s'est écoulé depuis notre huitième contribution, résulte de la guerre, de l'occupation ennemie de la Belgique, de la fermeture de notre laboratoire à l'Université Libre de Bruxelles pendant trois années ainsi que du délai supplémentaire nécessaire pour la préparation de notre livre *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, édité chez Elsevier Publishing Company, Inc. 1950, dans lequel certains des résultats publiés ici ont déjà pu être intercalés.

On nous permettra de rappeler que depuis le début de ces travaux, notre but a été d'obtenir la valeur de vraies constantes physiques de substances organiques plus ou moins courantes, purifiées avec soin ; nous avons toujours fait usage d'au moins deux critères de pureté différents pour chaque substance ; par ex., la constance de la température d'ébullition, de congélation ou de la température critique de dissolution de fractions successives obtenues par distillation ou fusion fractionnées ; l'identité des différentes fractions est alors encore vérifiée par la constance des densités et des indices. Dans le présent travail, pour la première fois, sont indiquées des valeurs de la constante diélectrique, mesurée à la fréquence de 500 kilocycles ; la méthode employée pour ces mesures fera l'objet d'une publication prochaine dans le *Bulletin des Sociétés Chimiques de Belgique*, comme contribution nº XIV de la série intitulée : « Méthodes et Appareils en usage au Bureau des Etalons Physico-Chimiques ».

Le présent travail porte le nombre des composés étudiés au Bureau des Etalons Physico-Chimiques à près de deux cents et nous avons été amenés à examiner des substances d'un usage un peu moins fréquent que celles décrites dans les publications précédentes ; aussi remarquera-t-on que dans beaucoup de cas, les données de comparaison font presque totalement défaut ou ne présentent aucune garantie sérieuse de pureté des échantillons employés par les auteurs antérieurs.

Les vingt substances étudiées sont les suivantes :

Tétraéthylméthane	Triéthylcarbinol
Ethyl 3, pentène 2	Propanediol 1, 2
Orthoxylène	Acétate de méthyle
Cyclopentène	Acétate d'amyle *n.*
Cyclohexène	Phtalate d'éthyle
Méthylchloroforme	Nitrile cyclohexanique
Trichloréthane 1, 1, 2	Cyclopentylamine
Trichloréthylène	Pyrrol
Chlorure de cyclopentyle	α-Picoline
Chlorure de cyclohexyle	Tétranitrométhane

Tétraéthylméthane. V. MATHOT. — *Thèse*, Bruxelles (1949).

Le produit a été préparé par action du zincdiéthyle sur le triéthyliodométhane obtenu à partir du triéthylcarbinol et de l'acide iodhydrique.

(*) Une partie de ces recherches n'a pu être réalisée que grâce à un « Subside aux Chercheurs » accordé à l'un de nous, par le F.N.R.S., que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.

Température d'ébullition sous 760 mm : 145°68.

Température d'ébullition	Auteurs
145°7	Buck, Elsner, Forbes, Morrell, Smith et Wallsgrove (1948)
146°168	Forziati, Norris et Rossini (1949).
dt/dp pour 10 ‰ : 0°5109	» » »
146°4	Horton (1947).

Température de congélation : — 31°6

Température de congélation	Auteurs
31°1	Horton (1947).
33°116	Streiff, Murphy, Cahill, Flanagan, Sedlak, Willingham et Rossini (1947).

Température critique de dissolution dans le nitrobenzène : 12°40

Indices à 15°.

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.41991	1.42024	(1.42232)	1.42242	1.42652	1.42749	1.43069	1.43169
dn/dt	0.00039	39	—	40	40	40	42	42
Buck, etc... (1948) (20°)	—	—	1.4223	-	—	—	—	-

Dispersion Hβ — Hα : 0.00725.

Densités t°/4

0	0.76757
15	0.75687
30	0.74610
Variation par degré	0.00072
Coefficient de dilatation	0.00096

Réfractions moléculaires

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	42.87	43.06	43.52	43.91
Calculées	43.57	43.76	44.25	44.64
Différence	−0.70	−0.70	−0.73	−0.73

Viscosités en unités c. g. s. × 10^5

t°	η	φ	dφ/dt
15	863	115.87	1.85
30	696	143.69	

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.06582	24.44	
20	0.06486	23.95	0.112
30	0.06221	22.76	

Constante diélectrique

t°	ε	— dε/dt × 10^4
20	1.999	4

Éthyl 3 pentène 2. V. Mathot. *Thèse*, Bruxelles (1949)

L'échantillon provient de la déshydratation du triéthylcarbinol.

Température d'ébullition sous 760 mm : 95°4. Nous avons remarqué que le produit se décompose facilement par ébullition, c'est pourquoi nous n'avons pu déterminer le dt/dp.

Densités t°/4

0	0.73795
15	0.72498
30	0.71211
Variation par degré	0.00086
Coefficient de dilatation	0.00120

t°	B.E.	Auteurs
17°35	0.72296	0.7221 Eykman (1919)

Indices à 15°.

Auteurs	Her	D	Hej	Hev	Heviol
B.E.	1.41473	(1.41767)	1.41777	1.42284	1.42807
dn/dt	0.00048	—	49	49	49
Eykman (1919) (17°35)	1.41419	—	1.41723	1.42232	1.42740

Dispersion Hev — Her : 0.00811 ; 0.00813 Eykman.

Réfractions moléculaires

	Her	Hα	D	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
Observées	33.87	—	34.08	34.45	—	34.82	—
Calculées	—	33.87	34.06	—	34.50	—	34.87
Différence	—	-	+ 0.02	—	—	—	—

Constante diélectrique

t°	ε	dε/dt × 10^4
20	2.051	8

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	η	φ	dφ/dt
15	377	265.25	2.83
30	325	307.69	

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.06179	21.97	
20	0.06059	21.42	0.105
30	0.05841	20.40	

Orthoxylène.

Notre échantillon a été obtenu par distillation fractionnée d'un produit commercial KAHLBAUM.

Température de congélation : — 25°0

Température de congélation	Auteurs
— 25°74	NAKATSUCHI (1929).
— 25°34	PITZER et SCOTT (1943).
— 25°30	WHITE et ROSE (1932).
— 25°225	FORZIATI, GLASGOW JR., WILLINGHAM et ROSSINI (1946).
— 25°22	GIBBONS, etc... (1946).
— 25°190	STREIFF et ROSSINI (1944).
— 25°175	GLASGOW JR., MURPHY, WILLINGHAM et ROSSINI (1946).

Densités t°/4

0	0.89692
15	0.88428
30	0.87160
Variation par degré	0.00084
Coefficient de dilatation	0.00096

Température d'ébullition sous 760 mm : 144°75
dt/dp pour 10 mm : 0°49.

Température d'ébullition	Auteurs
143°6	LECAT (1928.)
143°66	WORINGER (1900).
143°95–144°15	MILLER (1932).
144°07	THORPE et RODGER (1894).
144°39–144°41	STUCKEY et SAYLOR (1940).
144°4	BROWN (1905).
144°4	WHITE et ROSE (1932).
144°41	GIBBONS, THOMPSON, REYNOLDS, WRIGHT, CHANAN, LAMBERTI, HIPSHER ET KARABINOS (1946).
144°411	FORZIATI, NORRIS et ROSSINI (1949).
144°412	WILLINGHAM, TAYLOR, PIGNOCCO et ROSSINI (1945).
144°414	FORZIATI, GLASGOW JR., WILLINGHAM et ROSSINI (1946).
144°466	WOJCIECHOWSKI (1939).
144°5	PERKIN (1900).
144°5	HUFFMAN, PARKS ET DANIELS (1930).
144°50	WOJCIECHOWSKI (1940).
144°6	NAGORNOW et ROTINJANZ (1911).

dt/dp pour 10 mm	Auteurs
0°49	WORINGER (1900).
0°4969	FORZIATI, GLASGOW JR., WILLINGHAM et ROSSINI (1946).
0°497	WOJCIECHOWSKI (1939).
0°498	WILLINGHAM, TAYLOR, PIGNOCCO et ROSSINI (1945).
0°50	MILLER (1932).

t°	B.E.	Auteurs
0	0.89692	0.8968 RICHARDS, SPEYERS et CARVER (1924.
0	»	0.89681 MILLER (1932).
0	»	0.89692 MASSART (1936).
8.5	0.89178	0.8899 PERKIN (1900).
14.5	0.88470	0.88491 LANDOLT et JAHN (1892).
15	0.88428	0.88425 MASSART (1936).
15	»	0.88437 PERKIN (1900).
15.5	0.88386	0.8837 v. AUWERS (1919).
15.9	0.88352	0.88381 LANDOLT et JAHN (1892).
18.2	0.88259	0.88192 LANDOLT et JAHN (1892).
19.12	0.88082	0.880776 PATTERSON (1902).
20	0.88008	0.8798 GIBBONS, etc... (1946).
20	»	0.8800 BRUHL (1894).
20	0.88008	0.88005 FORZIATI, GLASGOW JR., WILLINGHAM et ROSSINI (1946).
20	»	0.88011 MILLER (1932).
20.3	0.87983	0.88019 LANDOLT et JAHN (1892).
22.44	0.87803	0.877938 PATTERSON (1902).
24.1	0.87664	0.8758 GLADSTONE (1891).
25	0.87588	0.87583 FORZIATI, GLASGOW JR., WILLINGHAM et ROSSINI (1946).
26.0	0.87504	0.8753 KREMANN et MEINGAST (1914).
27	0.87412	0.87445 WHITE et ROSE (1932).
28.93	0.87258	0.872521 PATTERSON (1902).
29.70	0.87193	0.87180 MASSART (1936).
36.34	0.86628	0.866286 PATTERSON (1902).
37.2	0.86555	0.8661 KREMANN et MEINGAST (1914).

Indices à 15°

Auteurs	Hcr	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.50263	1.50328	1.50786	1.50796	1.51708	1.51946	1.52624	
dn/dt	0.00047	48	-	49	50	52	51	—
FISCHER et REIDEL (1943) (20°)		-	1.5061					
EISENLOHR (20°)		-	1.5065					—
MORGULEWA (1914) (20°)	—	1.5029	1.5075	—	—	1.5189		—
GIBBONS, etc... (1946) (20°)	—	—	1.5076		—	-		—
FORZIATI, GLASGOW... etc (1946)	—	—	1.50766	—	—		—	—
dn/dt		-	0.000484		—	—	—	—
BRUHL (1894) (21°6)		1.50338	1.50786	—	—	1.51950	—	1.52915
COTTON et MOUTON (1913) (22°3)	—	1.5035	1.5078	—		1.5197		
LANDOLT et JAHN (1892) (14°1)	—	1.5036	1.5078	—	—	1.5195	—	
WHITE et ROSE (1932) (25°)	—	—	1.50791		—			—
MILLER (1932)	—	1.50351	1.50799	—	—		-	1.52850
dn/dt	—	0.00049	50	—	—		—	51
v. AUWERS (1919) (15°5)	—	1.50392	1.50802	—	—	1.51986	—	1.52984
PERKIN (1900) (8°5)	—	1.50375	1.50818	—		1.51953	—	1.52963
VOELLMY (1927) (15°2)	—	—	—	—	-	1.5200	—	1.5292

Dispersion Hβ — Hα : 0.01618 ; 0.0160 MORGULEWA ; 0.01607 BRUHL ; 0.0162 COTTON et MOUTON ; 0.0159 LANDOLT et JAHN : 0.01594 v. AUWERS ; 0.01578 PERKIN.

Réfractions moléculaires

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	35.48	35.75	36.44	—
Calculées	35.28	35.54	36.13	36.63
Différence	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.31	—

Constantes diélectriques

t°	ε	$-d\varepsilon/dt \times 10^4$	Auteurs
13.3	2.5787	—	LANDOLT et JAHN (1892).
13.5	2.5972	—	»
14.1	2.5834	—	»
0	2.648	27	HEIL (1932).
10	2.621		»
20	2.594		»
30	2.567		»
17	2.57	—	DRUDE (1897).
25	2.507	—	WILLIAMS et KRCHMA (1927).
24.2	2.553	16	PYLE (1931).

Viscosités en unités c.g.s. × 10⁵

t°	η obs.	η calc.	φ obs.	φ calc.	dφ/dt	Auteurs
15	866	—	115.47	—	1.92	B.E.
30	693	—	144.30	—		
13.00	894	896	111.85	111.63	1.80	THORPE et RODGER (1894).
13.88	881	882	114.07	113.32	—	»
20	811	800	123.30	125.07	1.85	GEIST et CANNON (1946).
26.54	738	726	135.50	137.66	—	THORPE et RODGER (1894).
26.88	735	723	136.05	138.31	—	»
30	709	693	141.04	144.30	—	BRIDGMAN (1925-26).
39.33	628	616	159.23	162.21	—	THORPE et RODGER (1894).
40	624	612	160.26	163.50	—	GEIST et CANNON (1946).

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γ_{obs}	$\gamma_{calc.}$	$d\gamma/dt$	Auteurs
15	0.07088	30.75	—		B.E.
20	0.06973	30.10	—	0.111	
30	0.06802	29.08	—		
0	—	32.51	32.70	0.111	Richards, Speyers et Carver (1924).
17.2	—	30.41	30.53	0.086 (17°2–26°0)	Kremann et Meingast (1914).
20.0	—	30.17	30.10		»
20	—	29.89		—	Harkins, Clark et Roberts (1920).
20.0	—	30.1	-	—	Smith (1944).
26.0	—	29.65	29.49	0.112 (26°0–37°2)	Kremann et Meingast (1914).
34.47		28.67	28.62	—	Richards, Speyers et Carver (1924).
37.2	—	28.40	28.35	—	Kremann et Meingast (1914).

Cyclopentène. M. L. La Bruyère. — *Thèse*, Bruxelles (1950).

Nous avons obtenu notre échantillon par déshydratation du cyclopentanol à l'aide d'acide paratoluène-sulfonique comme catalyseur.

Température d'ébullition sous 760 mm : 44°40
dt/dp pour 10 mm : 0°42.

Température d'ébullition	Auteurs
43°6–43°8	v. Auwers (1918).
44°26	Vogel (1938).
44°1–44°6	Filipow (1914).

Température de congélation : — 133°7

Température de congélation	Auteurs
— 135°082	Streiff, Murphy, Sedlak, Willingham et Rossini (1946).
— 135°03 (triple point)	Huffman, Eaton et Oliver (1948).

Densités t°/4

0	0.79229
15	0.77673
30	0.76103
Variation par degré	0.00104
Coefficient de dilatation	0.00135

t°	B.E.		Auteurs
0	0.79229	0.7922	Filipow (1914).
6.75	0.78527	0.7864	v. Auwers (1918).
18	0.77361	0.7743	Filipow (1914).
20	0.77153	0.77199	Forziati, Canin et Rossini (1950).
»	»	0.7736	Vogel (1938).
25	0.76623	0.76653	Forziati, Canin et Rossini (1950).
30	0.76103	0.76124	

Les mesures de densité de Vogel sont erratiques par rapport aux nôtres alors que nos valeurs de l'indice de réfraction concordent très bien avec les siennes.

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ.	Heviol	Hγ
B.E.	1.42228	1.42266	(1.42532)	1.42542	1.43072	—	1.43609	—
dn/dt	0.00055	55	—	55	56	—	58	—
Filipow (1914) (18°)	—	-	1.42348	—	—	—	—	—
Vogel (1938) (20°)	—	1.42259	1.42521	—	—	1.43184	—	1.43688
Forziati, Canin et Rossini (1950) (20°)	1.42252	1.42289	1.42551	—	1.43083	1.43210	—	—
dn/dt	0.00061	61	61	—	62	62	—	—
Dojarenko (1926) (10°)	—	—	1.4260	—	—	—	—	—
v. Auwers (1918) (7°1)	—	1.4249	1.4262	—	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00925 Vogel ; Hev — Her : 0.00844 B.E. ; 0.00831 Forziati.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hev	Hβ	Hγ
Observées	22.30	22.42	22.67	—	—
Calculées	22.49	22.62	—	22.93	23.20
Différence	−0.19	−0.20	—	—	—

Constante diélectrique :

t°	ε	$- d\varepsilon/dt \times 10^4$
20	2.095	20

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5 :

t°	η	φ	dφ/dt
15	365	274.0	3.06
30	312	319.9	

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.06107	23.28	
20	0.05992	22.65	0.131
30	0.05719	21.32	

Cyclohexène.

Notre échantillon a été préparé par déshydratation du cyclohexanol en présence d'acide sulfurique concentré à la température de 130° à 140°.

Température d'ébullition sous 760 mm : 83°00.
dt/dp pour 10 mm : 0°45

Température d'ébullition	Auteurs
82°1	Fortey (1898).
82°2	Vogel (1938).
82°75	Lecat (1929).
82°8	Waterman et Van Westen (1929).
82°8	Parks et Huffman (1930).
82°9	Watson et Bircher (1949).
83°0	Thompson et Ubbelohde (1950).
83°1	Allsopp (1934).
83°2	Harrison et Berg (1946).
83°2	Huckel et Harder (1947).
83°3	Chavanne et Van Rqelen (1908).
83°3	Eykman (1906).
83°9	Nametkin (1924).

Température de congélation : — 103°7.

Température de congélation	Auteurs
— 103°49 (triple point).	Huffman, Eaton et Oliver (1948).
— 103°517	Streiff, Zimmermann, Soule, Butt, Sedlak, Willingham et Rossini (1948).
— 103°9	Seyer et King (1933).
— 104°1	Parks et Huffman (1930).

Densités t°/4

0	0.82895
15	0.81506
30	0.80136
Variation par degré	0.00092
Coefficient de dilatation	0.00114

t°	B.E.		Auteurs
0	0.82895	0.8296	Seyer et King (1933).
10	0.81975	0.8202	»
14.7	0.81534	0.8158	Huckel et Harder (1947).
15.6	0.81451	0.8143	v. Auwers, Hinterseber et Treppmann (1915).
16.5	0.81368	0.8138	Eykman (1909).
18.4	0.81193	0.8120	Eykman (1906).
20	0.81046	0.8102	Bruhl (1894).
20	»	0.8109	Seyer et King (1933).
20	»	0.81096	Forziati, Canin et Rossini (1950).
20	»	0.8110	Allsopp (1934).
20	»	0.8112	Nametkin (1924).
22.5	0.80853	0.8080	Bruhl (1894).
25	0.80586	0.80609	Forziati, Canin et Rossini (1950).
30	0.80136	0.80141	»
30	»	0.8017	Seyer et King (1933).
40	0.79216	0.7921	»

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.44605	1.44644	(1.44912)	1.44930	1.45465	1.45593	1.46002	1.46173
dn/dp	0.00055	55	—	55	55	56	56	59
Bruhl (1894) (22°1)	—	1.44626	1.44898	—	—	—	—	1.46141
v. Auwers, etc... (1915) (15°1)	—	1.4465	1.449	—	—	1.4562	—	1.4619
Waterman et van Westen (1929) (20°)	—	1.44638	1.44915	—	—	1.45595	—	1.46157
Allsopp (1934) (20°)	—	—	1.44919	—	—	—	—	—
Watson et Bircher (1949) (25°)	—	—	1.4492	—	—	—	—	—
Vogel (1938) (20°)	—	1.44644	1.44921	—	—	1.45606	—	1.46134
Forziati, Canin et Rossini (1950) (20°)	1.44619	1.44658	1.44929	—	1.45481	1.45614	—	—
dn/dt	0.00055	55	55	—	56	56	—	—
Huckel et Harder (1947) (14°7)	—	—	1.4493	—	—	—	—	—
Harrison et Berg (1946) (20°)	—	—	1.4495	—	—	—	—	—
Nametkin (1924) (20°)	—	—	1.4496	—	—	—	—	—
Eykman (1909 (16°5)	1.44656	1.44693	—	1.44975	1.45522	1.45657	1.46059	1.46227
Eykman (1906) (18°4)	—	1.44713	—	—	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00949 ; 0.0097 v. AUWERS, etc... ; 0.00957 WATERMAN et VAN WESTEN ; 0.00962 VOGEL ; 0.00956 FORZIATI, CANIN et ROSSINI ; 0.00964 EYKMAN.

Réfractions moléculaires

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	26.86	27.02	27.36	—
Calculées........	27.09	27.24	27.60	27.91
Différence	— 0.23	— 0.22	— 0.24	—

Constantes diélectriques :

t°	ε	— dε/dt × 10⁴	Auteurs
20	2.214	20	B.E.
25	2.220	—	FAIRBROTHER (1948)

Viscosités en unités c.g.s. × 10⁵ :

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	693	—	144.3		1.97	B.E.
30	575	-	173.9			
0	886	871	112.7	114.8		
20	664	649	150.6	154.1	1.90	GEIST et CANNON (1946).
40	518	516	193.0	193.6	2.12	»

Les valeurs de GEIST et CANNON concordent avec les nôtres bien que les densités soient divergentes.

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a²	γobs.	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.06759	27.02	—		B.E.
20	0.06387	26.41		0.129	
30	0.06645	25.09	—		
20	—	26.6	26.41	—	SMITH (1944).
0		29.25	28.85	0.136	SEYER et KING (1933).
10		27.89	27.63	0.135	»
20		26.54	26.41	0.132	»
30	—	25.22	25.09	0.124	»
40	—	23.98	23.77		»
22.7	—	26.23	26.08	0.118	VOGEL (1938)
41.9	—	23.96	23.52		»
15.2	—	27.23	27.00	0.120	HUCKEL et HARDER (1947).
35.8	—	24.76	24.32		»

Trichloréthane 1, 1, 1 ou Méthylchloroforme.

Nous sommes partis d'un produit commercial sur lequel nous avons effectué plusieurs distillations fractionnées jusqu'à constance de la densité pour trois fractions successives.

Température d'ébullition pour 760 mm : 74°05
dt/dp pour 10 mm : 0°44.

Température d'ébullition	Auteurs
73°6	VOGEL (1948).
73°9	HENNE et HUBBARD (1936).
74°0	TURKEVICH et SMYTH (1940).
74°0	CROWE et SMYTH (1950).
74°1	STADEL (1882).

Température de congélation : — 32°2.

Température de congélation	Auteurs
— 33°0	CROWE et SMYTH (1950).
— 32°96	RUBIN, LEVEDAHL et YOST (1944).
— 32°7	TURKEVICH et SMYTH (1940).
— 32°2	VAN de VLOED (1939).
— 30°4	HENNE et HUBBARD (1936).

Densités t°/4

0	1.37068
15	1.34587
30	1.32096
Variation par degré	0.00166
Coefficient de dilatation	0.00126

t°	B.E.	Auteurs
20	1.33757	1.3492 HENNE et HUBBARD (1936).

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a²	γ	dγ/dt
15	0.03968	26.17	0.128
20	0.03898	25.56	
30	0.03747	24.25	

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5.

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc	dφ/dt	Auteurs
15	906	-	110.38		1.78	B.E.
30	729		137.17	—		
25	795	780	125.78	128.18		Conner et Smyth (1943)

Indices à 15° :

Auteurs	Hcr	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol
B.E.	1.43787	1.43832	(1.44087)	1.44097	1.44592	1.44711	1.45099
dn/dt	0.00051	51		52	53	52	55
Crowe et Smyth (1950) (21°)			1.4398			-	—
Turkevich et Smyth (1940) (20°)			1.4404	—		—	—
Henne et Hubbard (1936) (20°)		1.43853	1.44098	-		1.44740	—

Dispersion Hβ – Hα : 0.00879 ; 0,00887 Henne et Hubbard.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	26.04	26.17	26.49	—
Calculées	25.90	26.04	26.35	26.60
Différence	+ 0.14	+ 0.13	+ 0.14	—

Bien que les indices de Henne et Hubbard concordent assez bien avec les nôtres, nous constatons une forte divergence pour la densité.

Constantes diélectriques :

t°	εobs.	εcalc.	— dε/dt × 10^4	Auteurs
20	5.642	—	450	B.E.
— 9.9	7.44	6.982	137	Turkevich et Smyth (1940).
2.1	7.03	5.637		
20	7.518	5.642	–	Earp et Gladstone (1935)
25	7.02	5.417	—	Conner et Smyth (1943).

Trichloréthane 1, 1, 2.

Ce composé a été préparé à partir de 1,2 dichloréthylène par addition d'acide chlorhydrique gazeux et sec, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur et à la température de 35 à 40° C. Le rendement a été de 60 % et le produit est très facile à purifier par distillation fractionnée.

Température d'ébullition sous 760 mm : 114°05

dt/dp pour 10 mm : 0°.44.

Température d'ébullition	Auteurs
113°3	Henne et Hubbard (1936).
113°6	Crowe et Smyth (1950).
113°65	Lecat (1927).
113°7	Portnov et Seferovich (1935).
113°7	Mc Clure (1944).
113°722	Stadel (1882).
114°1	Mumford et Phillips (1950).

Température de congélation : 36°65.

Température de congélation	Auteurs
— 37°4	Henne et Hubbard (1936).
— 36°0	Crowe et Smyth (1950).

Densités t°/4

0	1.47060
15.85	1.44620
20	1.43985
30	1.42458
Variation par degré	0.00153
Coefficient de dilatation	0.00107

t°	B.E.	Auteurs
0	1.47060	1.4702 Portnov et Seferovich (1935).
20	1.43985	1.4405 Desreux (1935).
20	»	1.4406 Mc Clure (1944).
20	»	1.4411 Henne et Hubbard (1936).
20	»	1.4416 Portnov et Seferovich (1935).
20	»	1.4424 Mumford et Phillips (1950).
25	1.43227	1.4345 Portnov et Seferovich (1935).
25	»	1.4355 Mumford et Phillips (1950).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol
B.E.	1.47080	1.47124	(1.47402)	1.47412	1.47932	1.48059	1.48451
dn/dt	0.00053	53	-	53	53	53	53
Henne et Hubbard (1936) (20°)	—	1.47063	1.47329	—	—	1.47996	—
Mumford et Phillips (1950) (20°)	—	—	1.4741	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00935 ; 0.00933 Henne et Hubbard.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	25.77	25.90	26.21	—
Calculées	25.90	26.04	26.35	26.60
Différence	— 0.13	— 0.14	— 0.14	—

Constante diélectrique :

t°	ε	— dε/dt × 10^4
20	7.29	300

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5 :

t°	ηobs.	ηcalc.	φ obs.	φ calc.	dφ/dt	Auteurs
15	1229	—	81.37	—	1.21	B.E.
30	1005		99.50	—		
0	1712	1582	58.41	63.22	1.33	Portnov et Seferovich (1935) (*)
25	1091	1069	91.66	93.47		»
20	119(0)	1143	84.03	87.42	1.37	Mumford et Phillips (1950).
25	110(0)	1069	90.90	93.47		

(*) Dans les « *Chemical Abstracts* » on trouve 1.01712 pour 0.01712 et 1.01091 pour 0.01091.

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γobs.	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.04840	34.37	—		
20	0.04620	33.83	—	0.106	B.E.
30	0.04691	32.78	—		
20	—	33.57	33.83	—	Desreux (1935).
20	—	33.75	33.83	0.150	Mumford et Phillips (1950).
25	—	33.0	33.30		

Trichloréthylène.

Notre échantillon provient de la distillation fractionnée d'un produit commercial Merck.

Température d'ébullition sous 760 mm : 86°90
dt/dp pour 10 mm : 0°45.

Température d'ébullition	Auteurs
86°6–86°8	Erdmann (1912).
86°8–87°0	Bachman, Zimmerli et Simons (1950).
86°9	Mumford et Phillips (1950).
86°95	Lecat (1929).
87°	Walden et Werner (1924).
87°15	Herz et Rathmann (1913).
87°19	Mc Donald (1944).
dt/dp : 0°48	»
87°3	Veley (1910).
87°3–87°6	Bonino (1925).

Température de congélation : 84°8

Température de congélation	Auteurs
— 83°	Erdmann (1912).
— 73°	Herz et Rathmann (1913).

Densités t°/4

0	1.49731
15	1.47240
30	1.44745
Variation par degré	0.00166
Coefficient de dilatation	0.00115

t°	B.E.	Auteurs
4	1.49067	1.4904 Veley (1910).
17.5	1.46825	1.4683 Veley (1910).
17.6	1.46808	1.4660 Herz et Rathmann (1913).
20	1.46410	1.4642 Mumford et Phillips (1950).
25	1.45580	1.4559 »
25.5	1.45497	1.4553 Veley (1910).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.47604	1.47667	(1.48026)	1.48036	1.48748	1.48934	1.49483	1.49704
dn/dt	0.00051	51	—	52	53	53	53	54
Veley (1910) (17°)	—	—	1.479245		—	—	—	—
Mumford et Phillips (1950) (20°)	—	—	1.4801	—	—	—	—	—
Bachman (etc... (1950) (20°)	—	—	1.4802	—	—	—	—	—
McDonald (1944) (21°4)	—	—	1.4803	—	—	—	—	—
dn/dt	—	—	0.00056	—	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.01267.

Réfractions moléculaires

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	25.14	25.30	25.71	26.05
Calculées	25.40	25.57	25.94	26.25
Différence	— 0.26	— 0.27	— 0.23	— 0.20

Constantes diélectriques

t°	εobs.	εcalc.	dε/dt × 10⁴	Auteurs
20	3.409	—	80	B.E.
16	3.42 (λ = 4.5 m)	3.441	—	Walden et Werner (1924)

Viscosités en unités c.g.s. × 10⁵

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	598	—	167.22	—	1.62	B.E.
30	522	—	191.57	—		
20	566	570	176.66	175.32	2.26	Mumford et Phillips (1950).
25	532	545	187.97	183.42		
25	549.0	545	182.15	183.42		Herz et Rathmann (1913).

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γobs.	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.04117	29.73	—	0.131	B.E.
20	0.04054	29.10	—		
30	0.03911	27.76	—		
20	—	29.5	29.10	0.140	Mumford et Phillips (1950).
25	—	28.8	28.43		

Chlorure de cyclopentyle. M. L. La Bruyère. — *Thèse,* Bruxelles (1950).

Le produit a été préparé par ébullition à reflux d'un mélange de cyclopentanol et d'acide chlorhydrique concentré.

Aucune valeur de la littérature ne permet de faire une comparaison convenable.

Température d'ébullition sous 760 mm : 114°20
dt/dp pour 10 mm : 0°47.

Température d'ébullition	Auteurs
111°–112°	Rogers et Roberts (1946).
113°	Roberts et Chambers (1951).
113°20–114°20	Vogel (1948).
113°5–114°5	Jarnall et Wallis (1939).
114°	Turkiewicz et Saint-Pilat (1938).

Température de congélation : — 94°3.

Densités t°/4

0	1.02965
15	1.01398
30	0.99825
Variation par degré	0.00105
Coefficient de dilatation	0.00105

t°	B.E.	Auteurs
15	1.01398	1.0571 Kramer et Spilker (1896).
25	1.00348	0.982 Roberts et Chambers (1951).
25	»	0.9822 Rogers et Roberts (1946).

Indices à 15°

Auteurs	Her	D	Hej	Hev	Heviol
B.E.	1.45108	(1.45384)	1.45394	1.45872	1.46348
dn/dt	0.00042	—	43	45	45
Rogers et Robers (1946) (25°)	—	1.4528	—	—	—
Roberts et Chambers (1951) (25°)	—	1.4533	—	—	—
Turkiewicz et Saint-Pilat (1938) (20°)	—	1.4537	—	—	—

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5 :

t°	η	φ	dφ/dt
15	1070	93.46	1.46
30	867	115.30	

Dispersion Hev — Her : 0.00764.

Réfractions moléculaires :

	Her	Hα	D	Hev	Hβ	Hγ
Observées	28.05	—	28.20	28.46	—	—
Calculées	—	27.83	27.96	—	28.27	28.53
Différence	—	—	+ 0.24	—	—	—

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.06286	31.27	
20	0.06194	30.64	0.125
30	0.06002	29.39	

Chlorure de cyclohexyle.

Le produit a été préparé en chauffant à reflux pendant dix heures, au bain d'eau et en agitant périodiquement, un mélange de cyclohexanol, d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium.

Température d'ébullition sous 760 mm : 143°30
dt/dp pour 10 mm : 0°47.

Température d'ébullition	Auteurs
140°9–141°2	Fortey (1898).
142°0	Nagornow et Rotinjanz (1911).
142°9	Nagornow et Rotinjanz (1926).
143°	van Woerden (1926).

Température de congélation : — 43°0
— 43°9 Nagornow et Rotinjanz (1926).

Densités t°/4

0	1.01848
15	1.00391
30	0.98935
Variation par degré	0.00097
Coefficient de dilatation	0.00098

t°	B.E.	Auteurs	
0	1.01848	1.0180	Nagornow et Rotinjanz (1926).
0	»	1.01851	Van de Vloed (1939).
20.3	0.99906	1.0000	Krause et Pohland (1924).
25	0.99420	0.994	Roberts et Chambers (1951).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.46181	1.46216	(1.46474)	1.46484	1.46967	1.47083	1.47459	—
dn/dt	0.00046	46	—	47	47	47	49	—
Roberts et Chambers (1951) (25°)	—	—	1.4648	—	—	—	—	—
Krause et Pohland (1924) (20°3)	—	1.4625	1.4651	—	—	1.4711	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00867
0.0086 Krause et Pohland.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	32.49	32.64	33.01	—
Calculées	32.43	32.57	32.94	33.24
Différence	+ 0.06	+ 0.07	+ 0.07	—

Constantes diélectriques :

t°	εobs.	εcalc.	$-d\varepsilon/dt \times 10^4$	Auteurs
20	8.15	—	300	B.E.
25	7.6	8.00	—	Williams (1930).
20.6	8.00	8.13	—	Crowe et Smyth (1951).

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5 :

t°	η	φ	dφ/dt
15	2069	48.33	1.88
30	1307	76.51	

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.06512	32.06	
20	0.06426	31.43	0.122
30	0.06229	30.23	

Triéthylcarbinol. V. Mathot. — *Thèse*, Bruxelles (1949).

Cet alcool est obtenu par la réaction de Grignard à partir de bromure d'éthyle et de diéthylcétone.

Température d'ébullition : Le produit se déshydrate très facilement, même par simple distillation ; aussi a-t-il été purifié par distillation sous pression réduite : 55°88/22 mm.

Température de congélation : — 12°34
— 10°5 Eykman.

Densités t°/4

0	0.86121
15	0.84832
30	0.83486
Variation par degré	0.00086
Coefficient de dilatation	0.00089

t°	B.E.	Auteurs
13.9	0.84926	0.8495 Eykman (1919).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.42987	1.43019	(1.43236)	1.43246	1.43666	1.43761	1.44060	1.44186
dn/dt	0.00055	55	—	55	57	57	57	57
Schlubach et Goes (1922) (20°2)	—	—	1.4301	—	—	—	—	—
Eykman (1919) (13°9)	1.43072	1.43092	—	1.43310	1.43717	1.43819	1.44115	1.44235
Lucas (1929) (20°)	—	—	1.4329	—	—	—	—	—
dn/dt	—	—	0.0005	—	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00742
0.00727 Eykman.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	35.38	35.53	35.91	36.21
Calculées	35.89	36.05	36.44	36.76
Différence	— 0.51	— 0.52	— 0.53	— 0.55

Constante diélectrique :

t°	ε	— dε/dt × 10^4
20	3.158	— 170

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5 :

t°	η	φ	dφ/dt
15	10935	9.14	1.017
30	4100	24.36	

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.06358	26.46	
20	0.06261	25.91	0.100
30	0.06095	24.96	

Propanediol 1, 2.

Notre échantillon provient de la distillation fractionnée d'un produit commercial Eastman Kodak.

Température d'ébullition sous 760 mm : 187°85
dt/dp pour 10 mm : 0°48.

Température d'ébullition	Auteurs
186°	Clendenning, Mac Donald et Wright (1950).
187°4	Schierholtz et Staples (1935).
101°8/24	Pukirev (1937]
88°7–88°8/13	Van Risseghem (1951).

Température de congélation : Verre.

Densités t°/4

0	1.05084
15	1.04004
30	1.02911
Variation par degré	0.00072
Coefficient de dilatation	0.00071

t°	B.E.	Auteurs
0	1.05084	1.0506 Van Risseghem (1951).
19.4	1.03687	1.0402 Zander (1882).
20	1.03644	1.0361 Clendenning, Mac Donald et Wright (1950).
20	»	1.0364 Pukirev (1937).
20	»	1.0376 Van Risseghem (1951).
23	1.03428	1.0354 Schierholtz et Staples (1935).
25	1.03284	1.0328 Puck et Wise (1946).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol
B.E.	1.43190	1.43226	(1.43451)	1.43461	1.43869	1.43970	1.44281
dn/dt	0.00029	29	—	29	29	30	30
Clendenning etc... (1950) (20°-25°)	—	—	1.4335	—	—	—	—
dn/dt	—	—	0.00022	—	—	—	—
Van Risseghem (1951) (20°)	—	—	1.43441	—	—	—	—
Schierholtz et Staples (1935) (25°)	—	—	1.43452	—	—	—	—
Pukirev (1937) (18°-20°-24°)	—	—	1.4346	—	—	—	—
dn/dt	—	—	0.00030		—	—	—

Dispersion Hβ − Hα : 0.00744.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	18.98	19.06	19.26	—
Calculées	19.02	19.10	19.30	19.46
Différence	0.04	— 0.04	— 0.04	—

Viscosités en unités c.g.s. × 10⁵ :

t°	η	φ	dφ/dt
15	83822	1.193	0.026
30	63252	1.581	

Constantes diélectriques :

t°	ε obs	— dε/dt × 10⁴	Auteurs
20	29.46	3600	B. E.
20	32.0		Morgan et Jaeger (1940).
20	33	—	Girard (1934).

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.07166	36.56	
20	0.07118	36.19	0.077
30	0.07053	35.40	

Acétate de méthyle.

Avant de soumettre le produit commercial à la distillation fractionnée, nous l'avons d'abord agité avec du carbonate de soude neutre et distillé sur de l'anhydride phosphorique jusqu'à obtention d'un gel brunâtre.

Température d'ébullition sous 760 mm : 57°00
dt/dp pour 10 mm : 0°38.

Température d'ébullition	Auteurs
55°75	Landolt et Jahn (1892).
56°95 dt/dp : 0°37	Lecat (1928).
56°96	Bredig et Bayer (1927).
56°9 – 57°1	Eykman (1919).
57°0	Titani (1927).
57°	Richards et Mathews (1908).
57°09	Thorpe et Rodger (1897).
57°1 dt/dp : 0°37	Young et Thomas (1893).
57°15	Young (1909–1910).
57°2	Chadwell (1926).
57°2	Chadwell et Asnes (1930).
57°25	Schmidt (1891).
57°323 dt/dp : 0°375	Wojcieckowski et Smith (1937).

Température de congélation : — 98°0.

Densités t°/4

0	0.95950
15	0.94028
30	0.92092
Variation par degré	0.00129
Coefficient de dilatation	0.00140

t°	B.E.		Auteurs
0	0.95950	0.9588	Hannotte (1926).
0	»	0.9593	Young (1909-10).
0	»	0.95931	Young et Thomas (1893).
0	»	0.95932	Thorpe et Rodger (1897).
0.1	0.95937	0.95900	Morgan et Schwartz (1911).
10	0.94647	0.94652	»
10	»	0.9466	Chadwell et Asnes (1930).
12.15	0.94396	0.94445	Eykman (1919).
14.3	0.94118	0.94103	Young et Thomas (1893).
20	0.93383	0.93347	Richard et Chadwell (1925).
20	»	0.9337	Mathews (1926).
20	»	0.9338	Young (1909-10).
20	»	0.9338	Lowry (1914).
25	0.92738	0.9272	Krchma et Williams (1927).
25	»	0.9273	Wojciechowski et Smith (1937).
25	»	0.92740	Chadwell (1926).
25	»	0.9275	Handorf et Washburn (1935).
27.5	0.92406	0.9231	Kremann, Meingast et Gugl (1914).
34.2	0.91551	0.91491	Morgan et Schwartz (1911).
37.9	0.91074	0.9107	Kremann, Meingast et Gugl (1914).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol
B.E.	1.36162	1.36198	(1.36368)	1.36378	1.36730	1.36812	1.37080
dn/dt	0.00047	47	—	47	47	48	48
MUNCH (1926) (25°)			1.3635	—	—	—	—
MATHEWS (1926) (20°)			1.36378	—	—	—	—
HANNOTTE (1926) (20°)	—	1.3624	1.3640	—	—	1.3685	—
KRCHMA etc... (1927) (25°)			1.3641			—	—
EYKMAN (1919) (12°15)	1.36268	1.36293	—	1.36477	1.36830	1.36910	1.37166
EVANS et EVANS (1929) (16°8)	1.3630		1.3647	1.3651	1.3687	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00614 ; 0.0061 HANNOTTE ; 0.00617 EYKMAN
Hev — Her : 0.0057 EVANS et EVANS

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	17.47	17.54	17.73	—
Calculées	17.62	17.71	17.90	18.06
Différence	— 0.15	— 0.17	— 0.17	—

Constantes diélectriques :

t°	εobs.	εcalc.	dε/dt × 10⁴	Auteurs
20	6.91	—	300	B.E.
25	6.680	6.76	—	KRCHMA et WILLIAMS (1927).

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	408	—	245.1	—	2.81	B.E.
30	348	—	287.3	—		
0.34	476.2	490	210.0	203.9	2.69	THORPE et RODGER (1897).
6.31	443.6	453	225.4	220.7		»
9.98	424	433	235.8	230.8	—	CHADWELL et ASNES (1930).
11.41	418.6	431	238.9	232.2		THORPE et RODGERS (1897).
16.71	393.8	400	253.9	249.9	2.84	
19.5	386	388	259.1	257.7	3.05	TITANI (1927).
20.3	382	385	261.8	260.0		»
22.75	370.6	375	269.8	266.9		THORPE et RODGER (1897).
25	359.4	366	278.2	273.2	—	CHADWELL (1926).
28.38	349.2	354	287.5	282.7		THORPE et RODGER (1897).
33.86	330.4	335	302.6	298.1		»
34.5	328	333	304.9	299.9		TITANI (1927).

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γobs.	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.05464	25.20	—		
20	0.05351	24.49	—	0.137	B.E.
30	0.05126	23.14	—		
0.1	—	26.592	27.32	0.137	MORGAN et SCHWARTZ (1911).
10	—	25.231	26.62		»
34.2	—	21.926	22.57		»
20	—	24.58 (*)	24.49	—	RICHARDS et MATHEWS (1908).
11.3	—	26.00	25.72	0.117	KREMANN, MEINGAST et GUGL (1914).
24.1	—	24.50	23.95		»
33.7	—	23.40	22.64	0.115	»

(*) La valeur 24.58 est indiquée, dans l'original, comme étant mesurée à 30°.

Acétate d'amyle *n*.

Le produit a été préparé par ébullition à reflux d'un mélange d'alcool amylique normal synthétique et d'acide acétique glacial en présence d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

Température d'ébullition sous 760 mm : 149°55
dt/dp pour 10 mm : 0°44.

Température d'ébullition	Auteurs
148°8	Hannotte (1926).
149°2	Mumford et Phillips (1950).
149°25	Lievens (1924).
149°4	Lieben et Rossi (1871).

Température de congélation : — 70°8
— 70°8 Lievens (1924).

Densités t°/4

0	0.89615
15	0.88190
30	0.86740
Variation par degré : 0°–15°	0.00095
» 15°–30°	0.00097
Coefficient de dilatation	0.00111

t°	B.E.		Auteurs
0	0.89615	0.8962	Lieben et Rossi (1871).
0	»	0.8962	Lievens (1924).
0	»	0.8971	Hannotte (1926).
15	0.88190	0.8810	Lievens (1924).
20	0.87705	0.8753	Mumford et Phillips (1950).
20	»	0.8756	Hannotte (1926).
20	»	0.8776	Lieben et Rossi (1871).
25	0.87220	0.8707	Mumford et Phillips (1950).
40	0.85770	0.8578	Lieben et Rossi (1871).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.40214	1.40248	(1.40461)	1.40471	1.40867	1.40963	1.41273	—
dn/dt	0.00037	38	—	38	37	38	38	—
Mumford et Phillips (1950) (20°)	—	—	1.4[illegible]7	—	—	—	—	—
Lievens (1924) (15°)	—	1.4025	1.4044	—	—	1.4096	—	1.4139
Hannotte (1926) (20°)	—	1.40219	1.40496	—	—	1.40924	—	1.41435

Dispersion Hβ — Hα : 0.00715
0.0071 Lievens
0.00705 Hannotte.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	35.96	36.13	36.52	—
Calculées	36.01	36.18	36.57	36.90
Différence	— 0.05	— 0.05	— 0.05	—

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	1006	—	99.40	—	1.76	B.E.
30	795	—	125.78	—		
15.3	1007.0	1001	99.30	99.93	1.81	Friend et Hargreaves (1943).
20	924	924	108.20	108.20	1.56	Mumford et Phillips (1950).
25	862	854	116.01	117.00		»
42.4	674.1	677	148.34	147.60		Friend et Hargreaves (1943).

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γobs.	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.06092	26.36	—		B.E.
20	0.06008	25.85	—	0.104	
30	0.05832	24.80	—		
20	—	25.8	25.85	0.0110	Mumford et Phillips (1950).
25	—	25.25	25.35		

Phtalate d'éthyle.

Le produit commercial de la « U. S. Industrial Company », a été soumis à plusieurs tours de distillation fractionnée sous pression de 6 mm Hg après avoir subi un traitement au permanganate de potassium.

Température d'ébullition : 149°5/6 mm.

Température d'ébullition	Auteurs
289°/752 mm 172°/12	Bruhl (1894).
295°	Graebe et Born (1867).
295°	Médard et Thomas (1952).
298°–299°	Perkin (1896).
157°/10	Willstatter, Mayer et Hunt (1911).
158°/10 164°/12	Wegscheider et v. Amann (1915).
165°/10	Walden et Swinne (1912).

Température de congélation : — 33°

— 27° Bried, Kidder, Murphy et Zismam (1947).

Densités t°/4

0	1.13592
15	1.12276
30	1.10958
Variation par degré	0.00088
Coefficient de dilatation	0.00079

t°	B.E.	Auteurs	
14.3	1.12338	1.1232	Bruhl (1894).
17.8	1.12118	1.1202	v. Auwers et Schmidt (1913).
20	1.11836	1.1175	Bruhl (1894).
25	1.11396	1.1142	Baker (1913).
30	1.10958	1.11051	Pound (1926).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.49937	1.49993	(1.50421)	1.50431	1.51269	1.51483	1.52137	—
dn/dt	0.00041	41	—	41	42	43	43	
Auwers et Schmidt (1913) (17°4)	—	1.50001	1.50404	—	—	1.51472		1.52400
Médard et Thomas (1942) (17°7)	—	—	1.5041	—	—	—		
Bruhl (1894) (14°3)	—	1.50041	1.50461	—	—	—		1.52468

Dispersion Hβ — Hα : 0.01490 ; 0.01471 Auwers et Schmidt.

Réfractions moléculaires

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	58.18	58.60	59.64	—
Calculées	56.96	57.32	58.13	58.84
Différence	+ 1.22	+ 1.28	+ 1.51	—

Constante diélectrique

t°	ε	— dε/dt × 10⁴
20	7.63	160

Viscosités en unités c.g.s. × 10⁵

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	15934	—	6.27	—	0.344	B.E.
30	8742	—	11.43	—		
25	1006(0)	10298	9.94	9.71	—	Baker (1913).

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γobs	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.06900	38.01	—		B.E.
20	0.06818	37.41	—	0.108	
30	0.06687	36.39	—		
20.5		37.34	37.36		Harkins, Brown et Davies (1917).

Nitrile cyclohexanique M. L. LA BRUYÈRE. — *Thèse*, Bruxelles (1950).

Ce composé est obtenu par action du cyanogène sur le chlorure de cyclohexylmagnésium.

Température d'ébullition sous 760 mm : 188°25
dt/dp pour 10 mm : 0°50.

Température de congélation : 12°05.

Densités t°/4

15	0.91736
30	0.90498
Variation par degré	0.00083
Coefficient de dilatation	0.00092

Indices à 15°

	Her	Hα	D	Hej	Hev	Heviol
B.E.	1.45086	1.45111	(1.45349)	1.45359	1.45804	1.46255
dn/dt	0.00042	42	—	42	42	43

Dispersion Hev — Her : 0,00718.

Réfractions moléculaires

	Hα	D	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
Observées	32.03	32.17	32.45	—	32.73	—
Calculées	31.96	32.10	—	32.44	—	32.73
Différence	+ 0.07	+ 0.07	—	—	—	—

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	η	φ	dφ/dt
15	3295	30.35	0.836
30	2331	42.89	

Tensions superficielles en dynes par cm

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.07757	34.91	
20	0.07673	34.37	0.108
30	0.07496	33.29	

Cyclopentylamine M. L. LA BRUYÈRE. — *Thèse*, Bruxelles (1950).

Notre échantillon a été préparé par réduction, au moyen d'hydrogène naissant, de l'oxime de la cyclopentanone.

Température d'ébullition sous 760 mm : 108°47
dt/dp pour 10 mm : 0°44

Température d'ébullition	Auteurs
106°	SABATIER et MAILHE (1914).
107°7–108°7	KOST et SHVEKHGEIMER (1950).
108°0	ROBERTS et CHAMBERS (1951).

Température de congélation : — 85°7

Densités t°/4

0	0.87843
15	0.86449
30	0.85047
Variation par degré	0.00093
Coefficient de dilatation	0.00110

t°	B.E.	Auteurs
20	0.85984	0.8689 KOST et SHVEKHGEIMER (1950).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol
BE.	1.44942	1.44978	—	1.45238	1.45738	1.45852	1.46221
dn/dt	0.00047	47	—	48	52	52	51
KOST et SHVEKHGEIMER (20°)	—	—	1.4539	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.00874.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	26.43	26.57	26.89	—
Calculées	26.39	26.51	26.82	27.07
Différence	+ 0.04	+ 0.06	+ 0.07	—

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	η	φ	dφ/dt
15	12388	8.072	0.159
30	9567	10.452	

Tensions superficielles :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.07402	31.38	
20	0.07299	30.75	0.125
30	0.07073	29.50	

Pyrrol.

Le produit commercial de la firme Eastman Kodak, soumis à la distillation fractionnée nous a fourni assez facilement un échantillon pur.

Température d'ébullition sous 760 mm : 130°05
dt/dp pour 10 mm : 0°48.

Température d'ébullition	Auteurs
130°0	Lecat (1949).
129°7–130°2	Tschelinzew et Tronow (1914).

Température de congélation : — 18° 5

Densités t°/4

0	0.98699
15	0.97406
20	0.96976
30	0.96115
Variation par degré	0.00086
Coefficient de dilatation	0.00089

t°	B.E.	Auteurs
20	0.96976	0.9691 Tschelinzew et Tronow (1914).
21	0.96890	0.9669 Nasini et Carrara (1894).

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.50638	1.50702	(1.51160)	1.51170	1.52070	1.52294	1.52996	—
dn/dt	0.00040	39	—	40	41	40	41	
Nasini et Carrara (1894) (21°)	—	1.5070	—	—	—	1.5230	—	1.5336
Tschelinzew et Tronow (1914) (20°)	—	—	1.5105	—	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.01592
0.0160 Nasini et Carrara.

Constantes diélectriques :

t°	εobs.	λ cm	εcalc.	— dε/dt × 10^4	Auteurs
20	8.00	—	—	200	B.E.
18.19	7.45	364	7.96	—	Freymann (1936)
	7.48	372	—	—	
	7.50	241	—	—	

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	20.49	20.64	21.03	—
Calculées (*)	20.96	21.14	21.53	21.86
Différence	— 0.47	— 0.50	— 0.50	—

(*) Nous avons pris comme incrément pour l'azote, celui de l'azote des amines aliphatiques secondaires.

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.07964	38.06	
20	0.07888	37.52	0.122
30	0.07685	36.23	

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	1450	—	68.97	—	1.41	B.E.
30	1109	—	90.17	—		
15	1423	1450	70.27	68.97	1.15	Dezelic (1937).
20	1315	1315	76.02	76.02		
20	1301	1315	76.86	76.02	—	Dezelic et Belia (1938).

α. Picoline.

Nous avons obtenu notre échantillon en effectuant une série de distillations fractionnées sur un produit commercial de la firme « B. D. H. »

Température d'ébullition sous 760 mm : 129°65
dt/dp pour 10 mm : 0°48.

Température d'ébullition	Auteurs
128°5	Rogers et Campbell (1953).
128°8	Riley et Bailey (1929).
128°8	Constam et White (1903).
129°0	Hoffman et van der Werf (1946).
129°1 dt/dp : 0°46	Rau et Narayanaswamy (1934).
129°20–129°25	Eguchi (1927).
129°4	Garrett et Smythe (1902).
129°408 dt/dp : 0°4695	Biddiscombe, Coulson, Handley et Herington (1954), et Herington et Martin (1953).
129°44 dt/dp : 0°46	Freiser et Glowachi (1948).
129°44	Hopke et Sears (1951).

Température de congélation : — 69°75

Température de congélation	Auteurs
— 69°9	Timmermans (1921).
— 66°81	Biddiscombe, Coulson, Handley et Herington (1954).
— 66°55	Freiser et Glowacki (1948).
— 64°2	Hoffman et van der Werf (1946).

Densités t°/4

0	0.96302
15	0.94901
30	0.93515
Variation par degré	0.00093
Coefficient de dilatation	0.00099

t°	B.E.		Auteurs
15	0.94901	0.94972	Constam et White (1903).
20	0.94441	0.94432_0	Freiser et Glowacki (1948).
20	»	0.94432	Biddiscombe, etc... (1954).
25	0.93981	0.9395	Rau et Narayanaswamy (1934).
25	»	0.9400	Eguchi (1927).
25	»	0.9401	Wilkie et Shaw (1928).
25	»	0.9404	Heap, Jones et Speakman (1921).
25	»	0.9405	Rogers et Campbell (1953).
30	0.93515	0.93491_3	Freiser et Glowacki (1948).
30	»	0.93503	Biddiscombe, etc... (1954).
40	0.92585	0.92556_5	Freiser et Glowacki (1948).

Tensions superficielles en dynes par cm :

t°	a^2	γ	dγ/dt
15	0.07277	33.87	
20	0.07177	33.25	0.127
30	0.06968	31.96	

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	855	—	116.96	—	1.85	B.E.
30	691	—	144.72	—		
10	935.1	928	106.83	107.71	1.66	Freiser et Glowacki (1948).
20	810.2	792	123.42	126.21	1.75	»
30	709.6	691	140.92	144.72	1.79	»
40	629.6	613	158.83	163.22		

Indices à 15°

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.49744	1.49817	(1.50276)	1.50286	1.51203	1.51432	1.52148	—
dn/dt	0.00048	48	·	48	50	50	50	–
Eguchi (1927) (25°)	—	1.4987	1.5031	—		1.5147	·	1.5247
Constam et White (1903) (17°1)	·	·	1.5034		—	—	—	—
Rogers et Campbell (1953) (20°)	—	—	1.5034	—	—		—	—
Biddiscombe etc... (1954) (20°)	—	1.49897	1.50341	—		1.5150	—	—
Freiser et Glowacki (1948)	—	—	1.50361	–	—		—	—
dn/dt			0.0005131				—	—
Riley et Bailey (1929)	—	·	1.50369		—			—

Dispersion Hβ — Hα : 0.01615
0.0160 Eguchi
0.01603 Biddiscombe, etc...

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	28.76	28.98	29.54	
Calculées (*)	29.99	30.25	30.84	31.33
Différence	— 1.23	— 1.27	— 1.30	—

(*) Nous avons pris comme incrément pour l'azote, celui de l'azote des amines aliphatiques tertiaires.

Constantes diélectriques :

t°	εobs.	λcm	εcalc.	– dε/dt · 10⁴	Auteurs
20	9.94		·	450	B. E.
20	9.8	84	9.94		Schlundt (1901).
22	9.46	70	9.85		Ladenburg (1901).

Tétranitrométhane.

Notre échantillon, provenant de la firme suisse « Fluka », a subi plusieurs fusions fractionnées jusqu'à constance du point de fusion et de la densité. Aucun changement dans la valeur de la densité n'a été observé après distillation de l'échantillon pur sous pression réduite. On remarquera que les valeurs récentes de la littérature convergent autour des nôtres.

Température d'ébullition : Nous n'avons pas distillé le produit sous pression ordinaire, car il se décompose, mais la littérature renseigne les valeurs suivantes.

124°-125°/750 mm	Berger (1910).
126°	Mark et Noethling (1927).

Température de congélation : 13°90

Température de congélation	Auteurs
12°5	Hammick et Young (1936).
13°	Mark et Noethling (1927).
13°5	Hammick et Wilmut (1934).
13°75	Orton et McKie (1920).
13°8	Nicholson (1949).
13°9	Joffe et Lilitch (1954).
14°2	Hager (1949).

Densités t°/4

15	1.64837
20	1.63944
30	1.62178
Variation par degré	0.00177
Coefficient de dilatation	0.00109

t°	B.E.	Auteurs	
15.8	1.64695	1.64914	Orton et McKie (1920).
16.9	1.64501	1.6425	v. Auwers et Ottens (1924).
20	1.63944	1.6394	Joffe et Lilitch (1954).
21.2	1.63732	1.6377	v. Auwers et Harres (1929).
25	1.63061	1.6306	Joffe et Lilitch (1954).
»	»	1.62294	Lewis et Smyth (1939).

Indices à 15

Auteurs	Her	Hα	D	Hej	Hev	Hβ	Heviol	Hγ
B.E.	1.43655	1.43709	(1.44066)	1.44076	1.44768	1.44937	1.45489	—
dn/dt	0.00045	45	—	46	46	46	46	—
Pictet et Genequand (1903) (17°)	—	—	1.44075	—	—	—	—	—
v. Auwers et Ottens (1924) (16°9)	—	1.4372	—	1.4407	—	1.4492	—	1.4568
v. Auwers et Harres (1929) (21°2)	—	1.4370	—	1.4406	—	1.4491	—	1.4568
Joffe et Lilitch (1954) (20°)	—	1.4373	1.4408	—	—	—	—	—
	—	0.00046	48	—	—	—	—	—

Dispersion Hβ — Hα : 0.01228
0.0120 v. Auwers et Ottens
0.0121 v. Auwers et Harres.

Réfractions moléculaires :

	Hα	D	Hβ	Hγ
Observées	31.16	31.39	31.65	—
Calculées........	29.01	29.30	29.72	30.07
Différence	+ 2.15	+ 2.09	+ 2.13	—

Constantes diélectriques :

t°	ε	— dε/dt × 10⁴	Auteurs
20	2.317	25	B.E.
20	2.14	29	Walden (1910).
23.4	2.13	—	»
20	2.534	26	Lewis et Smyth (1939).
25	2.521		»

Viscosités en unités c.g.s. × 10^5

t°	ηobs.	ηcalc.	φobs.	φcalc.	dφ/dt	Auteurs
15	1920	—	52.08	—	1.03	B.E.
30	1481	—	67.52	—		»
20	1770	1747	56.50	57.23	—	Joffe et Lilitch (1954).
20	1743	1747	57.37	57.23	1.25	Lucatu et Palade (1949).
30	1423	1481	70.28	67.52		
40	1215	1285	82.30	77.82		

Tensions superficielles en dynes/cm

t°	a^2	γobs.	γcalc.	dγ/dt	Auteurs
15	0.03821	30.90	—		B.E.
20	0.03781	30.41	—	0.113	»
30	0.03671	29.21	—		»
20	—	30.47	30.41		Hammick et Wilmut (1934).
25	—	29.44	29.81	0.115	
30	—	28.98	29.21		
35	—	28.74	28.61		

BIBLIOGRAPHIE

C. B. Allsopp. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1934), A **143**, 618.

K. v. Auwers. — *Lieb. Ann.* (1918), **415**, 144 et (1919), **419**, 107.

K. v. Auwers et L. Harres. — *Ber. Ch. Gez.* (1929), **62**, 2296.

K. v. Auwers et B. Ottens. — *Ber. Ch. Gez.* (1924), **57**, 458.

K. v. Auwers et M. Schmidt. — *Ber. Ch. Gez.* (1913), **46**, 484.

K. v. Auwers, R. Hinterseber et W. Treppmann. — *Lieb. Ann.* (1915), **410**, 263.

K. C. Bachman, A. Zimmerli et E. L. Simons. — *J. Ind. Eng. Ch.* (1950), **42**, 2569.

F. Baker. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1913), **103**, 1663.

E. Berger. — *C. R.* (1910), **151**, 815.

D. P. Biddiscombe, E. A. Coulson, R. Handley et E. F. G. Herington. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1954), 1957.

G. B. Bonino. — *Gaz. Ch. It.* (1925), **55**, 342.

G. Bredig et R. Bayer. — *Z. Ph. Ch.* (1927), **130**, 16.

P. W. Bridgman. — *Pr. Am. Acad. Arts Sci.* (1925-26), **61**, 70.

E. M. Bried, H. F. Kidder, C. M. Murphy et W. A. Zisman. — *J. Ind. Eng. Ch.* (1947), **39**, 484.

J. C. Brown. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1905), **87**, 267.

J. W. Bruhl. — *J. prakt. Ch.* (1894) (2), **49**, 240 et (1894) (2), **50**, 140.

F. R. Buck, B. B. Elsner, E. J. Forbes, S. H. Morrell, J. C. Smith et E. R. Wallsgrove. — *J. Inst. Petroleum* (1948), **34**, 339.

H. M. Chadwell. — *J. Am. Ch. Soc.* (1926), **48**, 1914.

H. M. Chadwell et B. Asnes. — *J. Am. Ch. Soc.* (1930), **52**, 3507.

G. Chavanne et B. van Roelen. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1908), **22**, 410.

K. A. Clendenning, F. J. MacDonald et D. E. Wright. — *Canad. J. of Res.* (1950), **28** B, 608.

W. P. Conner et C. P. Smyth. — *Am. Ch. Soc.* (1943), **65**, 382.

E. J. Constam et J. White. — *J. Am. Ch. J.* (1903), **29**, 4.

A. Cotton et H. Mouton. — *Ann. Ch. Ph.* (1913), (8), **28**, 216.

R. W. Crowe et Ch. P. Smyth. — *J. Am. Ch. Soc.* (1950), **72**, 4009 et (1951), **73**, 5406.

V. Desreux. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1935), **44**, 249.

M. Dezelic. — *Trans. Far. Soc.* (1937), **33**, 713.

M. Dezelic et B. Belia. — *Lieb. Ann.* (1938), **535**, 291.

M. Dojarenko. — *J. Soc. Ch. Ph. russe* (1926), **58**, 31.

P. Drude. — *Z. Ph. Ch.* (1897), **23**, 309.

D. Earp et S. Gladstone. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1935), 1709.

T. Eguchi. — *Bull. Chem. Soc. Japan* (1927), **2**, 180.

F. Eisenlohr. — *Fortsch. Ch. Phys.*, **18**, n° 9, S 29.

E. Erdmann. — *J. prakt. Ch.* (1912) (2), **85**, 78.

C. C. Evans et E. J. Evans. — *Phil. Mag.* (1929) (7), **8**, 144.

J. F. Eykman. — *Ch. Weekbl.* (1906), **4**, 41 (œuvr. compl., p. 276) et (1909), **6**, 699.

F. Fairbrother. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1948), 1051.

O. Filipow. — *J. Soc. Ch. Ph. russe* (1914), **46**, 1163.

R. Fischer et T. Reidel. — *Mikrochim. Acta* (1943), **31**. 102.

E. C. Fortey. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1898), **73**, 941.

A. F. Forziati, D. L. Canin et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1950), **45**, 406.

A. F. Forziati, W. R. Norris et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of. Res.* (1949), **43**, 555.

A. F. Forziati, A. R. Glasgow Jr., C. B. Willingham et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1946), **36**, 129.

H. Freiser et W. L. Glowacki. — *J. Am. Ch. Soc.* (1948), **70**, 2575.
R. Freymann. — *C. R.* (1936), **202**, 952.
J. N. Friend et W. D. Hargreaves. — *Phil. Mag.* (1943). **34**, 643.
F. Ch. Garrett et J. A. Smythe. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1902), **81**, 452.
J. M. Geist et M. R. Cannon. — *J. Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.* (1946), **18**, 611.
L. C. Gibbons, J. F. Thompson, T. W. Reynolds, J. I. Whright H. H. Chanan, J. M. Lamberti, H. F. Hipsher et J. V. Karabinos. — *J. Am. Ch. Soc.* (1946), **68**, 1130.
P. Girard. — *Trans. Far. Soc.* (1934), **30**, 763.
A. R. Glasgow Jr., E. T. Murphy, C. B. Willingham et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1946), **37**, 141.
C. Graebe et O. Born. — *Lieb. Ann.* (1867), **142**, 344.
K. F. Hager. — *J. Ind. Eng. Chem.* (1949), **41**, 2168.
D. L. Hammick et H. F. Wilmut. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1934), 32.
D. L. Hammick et R. P. Young. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1936), 1463.
B. H. Handorf et E. R. Washburn. — *J. Am. Ch. Soc.* (1935), **57**, 1201.
Th. Hannotte. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1926), **35**, 104.
W. D. Harkins, F. E. Brown et E. C. H. Davies. — *J. Am. Ch. Soc.* (1917), **39**, 354.
W. D. Harkins, G. L. Clark et L. E. Roberts. — *J. Am. Ch. Soc.* (1920), **42**, 705.
J. M. Harrison et L. Berg. — *J. Ind. Eng. Ch.* (1946), **38**, 117.
J. G. Heap, W. J. Jones et J. B. Speakman. — *J. Am. Ch. Soc.* (1921), **43**, 1937.
L. M. Heil. — *Phys. Rev.* (1932), **39**, 666.
A. L. Henne et D. M. Hubbard. — *J. Am. Ch. Soc.* (1936), **58**, 404.
E. F. G. Herington et J. F. Martin. — *Trans. Far. Soc.* (1953), **49**, 154.
W. Herz et W. Rathmann. — *Ch. Zeit.* (1913), **37**, 621.
K. R. Hoffman et C. A. Van der Werf. — *J. Am. Ch. Soc.* (1946), **68**, 993.
E. R. Hopke et G. W. Sears. — *J. of Ch. Ph.* (1951), **19**, 1345.
A. W. Horton. — *J. Am. Ch. Soc.* (1947), **69**, 182.
W. Huckel et H. Harder. — *Ber. Ch. Gez.* (1947), **80**, 357.
H. M. Huffman, M. Eaton et G. D. Oliver. — *J. Am. Ch. Soc.* (1948), **70**, 2911.
H. M. Huffman, G. Parks et A. Daniels. — *J. Am. Ch. Soc.* (1930), **52**, 1548.
W. A. Jarnall et E. S. Wallis. — *J. Org. Chem.* (1939), **4**, 270.
B. V. Joffe et L. S. Lilitch. — *J. chim. génér. russe* (1954), **24**, 81.
A. N. Kost et G. A. Shvekhgeimer. — *Vestnik. Moskov. Univ.* 5, n° 9, *Ser. Fiz-Mat. i. Estestven Nauk* (1950), n° 6, 51.
A. Kramer et A. Spilker. — *Ber. Ch. Gez.* (1896), **29**, 554.
E. Krause et R. Pohland. — *Ber. Ch. Gez.* (1924), **57**, 534.
T. J. Krchma et J. W. Williams. — *J. Am. Ch. Soc.* (1927), **49**, 2412.
R. Kremann et R. Meingast. — *Monats. Ch.* (1914), **35**, 1361.
R. Kremann, R. Meingast et F. Gugl. — *Monats. Ch.* (1914), **35**, 1285.
R. Ladenburg. — *Z. f. Elekt.* (1901), **7**, 816.
H. Landolt et H. Jahn. — *Z. Ph. Ch.* (1892), **10**, 315.
M. Lecat. — *Ann. Soc. Scient. Bruxelles* (1927), **47 I**, 112 ; *Ann. Soc. Scient. Bruxelles* (1928), **48 I**, 17, 58, 116 ; *Ann. Soc. Scient. Bruxelles* (1929), **49**, 19 et 110 et *Tables Azéotropiques*, 2e édit., Bruxelles (1949).
G. L. Lewis et C. P. Smyth. — *J. Am. Ch. Soc.* (1939), **61**, 3067.
Ad. Lieben et A. Rossi. — *Lieb. Ann.* (1871), **159**, 74.
G. Lievens. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1924), **33**, 127.
T. M. Lowry. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1914), **105**, 92.
H. J. Lucas. — *J. Am. Ch. Soc.* (1929), **51**, 252.
E. Lucatu et G. Palade. — *Bul. Stiint. Acad. Republ. Populare Române* (1949), t. n° I, n° 2, 125.
H. Mark et W. Noethling. — *Z. Kr.* (1927), **65**, 438.
L. Massart. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1936), **45**, 76.
J. H. Mathews. — *J. Am. Ch. Soc.* (1926), **48**, 571.
H. B. Mc Clure. — *Chem. Eng. News* (1944), **22**, 416.
H. J. Mc Donald. — *J. of Ph. Ch.* (1944), **48**, 47.
L. Médard et M. Thomas. — *Memorial des Poudres* (1952), **34**.
O. Miller. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1932), **41**, 217.
J. L. R. Morgan et F. W. Schwartz. — *J. Am. Ch. Soc.* (1911), **33**, 1052.
S. O. Morgan et W. A. Jaeger. — *J. Ind. Eng. Ch.* (1940), **32**, 1519.
O. Morgulewa. — *J. Soc. Ch. Ph. russe* (1914), **46**, 240.
S. A. Mumford et J. W. C. Phillips. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1950), 75.
J. C. Munch. — *J. Am. Ch. Soc.* (1926), **48**, 997.
N. Nagornow et L. Rotinjanz. — *Z. Ph. Ch.* (1911), **77**, 704 et *Izv. Inst. fiz-chim. Anal.* (1926), **3**, 162.
A. Nakatsuchi. — *J. Soc. Ch. Ind. Japan*, vol. 32, suppl. Binding (1929), p. 333.
S. S. Nametkin. — *J. Soc. Ch. Ph. russe* (1924), **55**, 59.
R. Nasini et G. Carrara. — *Gaz. Ch. It.* (1894), **24 I**, 278.
A. J. C. Nicholson. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1949), 1553.
K. J. P. Orton et Ph. V. Mc Kie. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1920), **117**, 296.
G. S. Parks. et H. M. Huffman. — *J. Am. Ch. Soc.* (1930), **52**, 4381.
T. S. Patterson. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1902), **81**, 1097
W. H. Perkin. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1896), **69**, 1177 et (1900) **77**, 277.
S. R. Phadke, S. O. Gokhale, N. L. Phalnikar et B. V. Bhide. — *J. Ind. Chem. Soc.* (1945), **22**, 235.
A. Pictet et P. Genequand. — *Ber. Ch. Gez.* (1903), **36**, 2225.
K. S. Pitzer et D. W. Scott. — *J. Am. Ch. Soc.* (1943), **65**, 803.
M. A. Portnov et Ya. E. Seferovich. — *Trans. State Inst. Applied. Chem.* (U.S.S.R.), (1935), **24**, 5.
J. R. Pound. — *J. of Ph. Ch.* (1926), **30**, 794, 815.
Th. T. Puck et H. Wise. — *J. of Ph. Ch.* (1946), **50**, 329.
A. G. Pukirev. — *Trans. Inst. Pure Chem. Reagents*, Moscow (1937), n° 15, 45.
W. R. Pyle. — *Phys. Rev.* (1931), **38**, 1065.
M. A. G. Rau et B. N. Narayanaswamy. — *Z. Ph. Ch.* (1934), **26 B**, 23.
T. W. Richards et H. M. Chadwell. — *J. Am. Ch. Soc.* (1925), **47**, 2287.
T. W. Richards et J. H. Mathews. — *Z. Ph. Ch.* (1908), **61**, 452.
T. W. Richards, C. L. Speyers et E. K. Carver. — *J. Am. Ch. Soc.* (1924), **46**, 1203.
F. T. Riley et K. C. Bailey. — *Proc. Roy. Irish. Acad.* (1929), **38 B**, 450.
J. D. Roberts et V. C. Chambers. — *J. Am. Ch. Soc.* (1951), **73**, 5033.
M. T. Rogers et T. W. Campbell. — *J. Am. Ch. Soc.* (1953), **75**, 1209.
M. T. Rogers et J. D. Roberts. — *J. Am. Ch. Soc.* (1946), **68**, 843.
T. R. Rubin, B. H. Levedahl et D. M. Yost. — *J. Am. Ch. Soc.* (1944), **66**, 279.
P. Sabatier et A. Maihle. — *C. R.* (1914), **158**, 989.
O. J. Schierholtz et M. L. Staples. — *J. Am. Ch. Soc.* (1935), **57**, 2709.
H. Schlubach et E. C. Goes. — *Ber. Ch. Gez.* (1922), **55**, 2900.
H. Schlundt. — *J. of Ph. Ch.* (1901), **5**, 503.
G. C. Schmidt. — *Lieb. Am.* (1891), **266**, 284.
W. F. Seyer et E. G. King. — *J. Am. Ch. Soc.* (1933), **55**, 3140.
G. W. Smith. — *J. of Ph. Ch.* (1944), **48**, 168.
W. Stadel. — *Ber. Ch. Gez.* (1882), **15**, 2563.

A. J. Streiff et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1944), **32**, 185.
A. J. Streiff, E. T. Murphy, V. A. Sedlak, C. B. Willingham et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1946), **37**, 331.
A. J. Streiff, E. T. Murphy, J. C. Cahill, H. F. Flanagan, V. A. Sedlak, C. B. Willingham et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1947), **38**, 53.
A. J. Streiff, J. C. Zimmermann, L. F. Soule, M. T. Butt, V. A. Sedlak, C. B. Willingham et F. D. Rossini. — *Bur. of St., J. of Res.* (1948), **41**, 323.
J. M. Stuckey et J. H. Saylor. — *J. Am. Ch. Soc.* (1940), **62**, 2922.
F. W. Thompson et A. R. Ubbelhode. — *Trans. Far. Soc.* (1950), **46**, 349.
T. E. Thorpe et J. W. Rodger. — *Phil. Trans.* (1894), A. **185**, 525 et (1897), A **189**, 71.
J. Timmermans. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1911), **25**, 300 et (1921), **30**, 65.
T. Titani. — *Bull. Chem. Soc. Japan* (1927), **2**, 101.
A. Turkevich et C. P. Smyth. — *J. Am. Ch. Soc.* (1940), **62**, 2468.
A. Turkiewicz et St. Pilat. — *Ber. Ch. Gez.* (1938), **71**, 284.
W. Tschelinzew et B. Tronow. — *J. Soc. Ch. Ph. russe* (1914), **46**, 1879.
A. Van de Vloed. — *Bull. Soc. Ch. Belg.* (1939), **48**, 229.
H. Van Risseghem. — *Bull. Soc. Ch. France* (1951), V^e^ série, **18**, 908.
S. van Woerden. — *Rec. Tr. Ch. P.-B.* (1926), **45**, 135.
V. H. Veley. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1910), sér. B, **82**, 217.
H. Voellmy. — *Z. Ph. Ch.* (1927), **127**, 347.
A. I. Vogel. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1938), 1323 et (1948), 1809.
P. Walden. — *Z. Ph. Ch.* (1910), **70**, 569.
P. Walden et R. Swinne. — *Z. Ph. Ch.* (1912), **79**, 747.
P. Walden et O. Werner. — *Z. Ph. Ch.* (1924), **111**, 467.
H. I. Waterman et H. A. van Westen. — *Rec. Tr. Ch. P.-B.* (1929), **48**, 639.
A. T. Watson et L. T. Bircher. — *J. Am. Ch. Soc.* (1949), **71**, 1889.
R. Wegscheider et W. v. Amann. — *Monats. Ch.* (1915), **36**, 595.
J. D. White et F. W. Rose Jr. — *Bur. of St. J. of Res.* (1932), **9**, 711.
A. L. Wilkie et B. D. Shaw. — *J. Soc. Ch. Ind.* (1928), **47**, 470 T.
J. W. Williams. — *J. Am. Ch. Soc.* (1930), **52**, 1831.
J. W. Williams et I. J. Krchma. — *J. Am. Ch. Soc.* (1927), **49**, 2408.
C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco et F. D. Rossini. — *Bur. of St. J. of Res.* (1945), **35**, 219.
R. Willstatter, E. W. Mayer et E. Huni. — *Lieb. Ann.*, (1911), **378**, 151.
M. Wojciechowski. — *Industrie Chimique*, Varsovie (1939), n° 5, 129. et *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* (1940), **73**, 361.
M. Wojciechowski et E. Smith. — *Roczn. Chem.* (1937), **17**,118.
B. Woringer. — *Z. Ph. Ch.* (1900), **34**, 263.
S. Young. — *Proc. Soc. Dublin* (1909-10), N. S. XII, 374.
S. Young et G. L. Thomas. — *J. Soc. Ch. Lond.* (1893), **63**, 1209.
A. Zander. — *Lieb. Ann.* (1882), **214**, 178.

Université Libre — Bruxelles.

ACTION DES RAYONS γ SUR LES POLYMÈRES A L'ÉTAT SOLIDE

I. - Réticulation du Polyéthylène.

par ADOLPHE CHAPIRO
Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris

Manuscrit reçu le 10-1-55

SOMMAIRE

La réticulation du polyéthylène soumis à l'action des rayons γ a été suivie en mesurant le point de fusion du polymère irradié. Pour cela on a mis au point un appareil permettant de mesurer les courbes d'allongement à charge constante en fonction de la température et de déterminer la température de rupture de petites éprouvettes de polymère. On a étudié le rendement de la réticulation pour différentes intensités du rayonnement pour des irradiations effectuées en présence et en absence d'air. Les résultats obtenus montrent qu'en présence d'air la dose nécessaire pour rendre le polyéthylène infusible est de 2,5 mégarœntgens si l'irradiation est effectuée à des intensités supérieures à 400 r/min. Si l'intensité du rayonnement est inférieure à 100 r/min on observe une dégradation oxydante du polymère. Pour interpréter les phénomènes observés on a été conduit à admettre la formation de ponts intermoléculaires à structure peroxydique qui se décomposent vers 150-170°.

Si l'irradiation est effectuée sous vide ou en atmosphère d'azote avec des échantillons préalablement dégazés, le polyéthylène devient infusible après une dose de 1Mr quelle que soit l'intensité du rayonnement.

On discute ces résultats dans le cadre des théories proposées par d'autres auteurs et on conclut que les rendements radiochimiques de la réaction ont les valeurs suivantes :

G^{Air}_{ponts} = 0,75 ponts par 100 eV.

G^{vide}_{ponts} = 1,9 ponts par 100 eV.

G_R = 5,1 radicaux primaires par 100 eV.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Au cours de ces dernières années, de très nombreux travaux ont été publiés sur l'irradiation des polymères à l'état solide. Un premier groupe de recherches a été effectué dans le but de déterminer la résistance des matières plastiques usuelles à l'action des rayonnements ionisants en vue de leur utilisation comme isolants ou comme éléments de construction dans les centrales nucléaires [10, 42, 55, 57, 60] ; d'autres auteurs ont étudié l'influence de l'irradiation sur certaines propriétés physiques ou chimiques particulières [3-6, 11, 33-35, 41, 51, 53, 56, 58, 61-63], enfin quelques travaux ont été conduits systématiquement pour essayer de comprendre le mécanisme des transformations subies au cours de l'irradiation [1, 2, 15-32, 36-39, 43-45, 48, 49].

De l'ensemble de ces travaux, on peut tirer les conclusions générales suivantes :

a) tous les polymères étudiés finissent par perdre leurs propriétés usuelles après des doses d'irradiation plus ou moins élevées ;

b) les effets observés sont qualitativement semblables quel que soit le type de rayonnement ionisant utilisé : rayons γ, rayons X, électrons accélérés ou rayonnement mixte des piles atomiques (cf. aussi référence [12]) ;

c) la fragilité des polymères à l'action des rayonnements ionisants est très différente selon leur structure chimique : parmi les polymères qui résistent le mieux à l'irradiation, on peut citer les phénoplastes et le polystyrolène, tandis que les polymères fluorés, les dérivés de la cellulose et le polyméthacrylate de méthyle sont parmi les polymères les plus fragiles [60] ;

d) les polymères à structure linéaire peuvent se diviser en deux groupes selon la nature des transformations chimiques subies au cours de l'irradiation :

1. les polymères qui sont dégradés par les rayonnements, les chaînes macromoléculaires étant coupées plus ou moins au hasard avec diminution de la masse moléculaire moyenne. Ce groupe comprend le polyisobutylène [21, 33, 43], le polyméthacrylate de méthyle [2, 17, 18, 43], la cellulose et ses dérivés [43, 53, 58, 62], le polytétrafluoroéthylène [21, 43, 56] et le polychlorotrifluoroéthylène [11, 43] ;

2. les polymères qui sont réticulés (vulcanisés) par l'irradiation ; dans ce cas, les chaînes macromoléculaires se relient entre elles par des ponts, en formant d'abord un système de chaînes ramifiées, puis un réseau tridimensionnel. Ce groupe comprend le polyéthylène [4, 15, 19-23, 28, 30, 36-39, 43-45], le polystyrolène [21, 24, 25, 43], le nylon [21, 43], les caoutchoucs

naturels et artificiels [27, 33, 42, 43], les siloxanes [31, 43], les esters polyacryliques [43] et les polyesters [43].

Enfin, il existe un désaccord pour le chlorure de polyvinyle [réticulé d'après CHARLESBY [21], dégradé d'après LAWTON et collaborateurs [43]] et pour le polyéthylène téréphtalate [réticulé d'après CHARLESBY [16], dégradé d'après TODD [61]].

Les méthodes utilisées pour suivre les modifications produites par l'irradiation sont extrêmement nombreuses. Les principales techniques employées sont :

1. l'étude des propriétés mécaniques [4, 10, 11, 20, 42, 55, 60] et électriques [3, 41, 51, 57] des polymères ;
2. l'analyse des gaz dégagés [2, 11, 16, 44] ;
3. l'analyse infra-rouge [4, 36-39, 56] ;
4. la mesure de la masse moléculaire du polymère [2, 53, 58, 61] ;
5. l'étude de la solubilité, de la fraction soluble et du gonflement de la fraction de gel [5, 6, 15, 23, 24, 27, 29-32, 38, 43, 45] ;
6. la mesure de la densité et du point de fusion [19, 29] ;
7. l'étude des halos de diffraction des rayons X [23, 48] ;
8. la mesure de la résonance paramagnétique [35] et l'étude de la fluorescence du polymère [15, 63].

Quelques polymères ont fait l'objet d'études plus systématiques. Parmi ceux-ci, c'est le polyéthylène qui a été le plus étudié jusqu'ici. CHARLESBY et ses collaborateurs ont étudié le dégagement d'hydrogène pendant l'irradiation [15] et ont mesuré les variations de la densité, de la cristallinité [19] et du module d'élasticité à différentes températures [20]. CHARLESBY a également montré qu'en irradiant du polyéthylène à une température voisine de son point de ramollissement, on pouvait obtenir un polymère entièrement amorphe, souple et transparent [22]. Enfin, cet auteur a calculé le degré de réticulation à partir de différentes données expérimentales [15] et a trouvé que la dose nécessaire pour atteindre un degré de réticulation donné était inversement proportionnelle à la masse moléculaire du polyéthylène et que ce résultat pouvait s'étendre à différents hydrocarbures linéaires [29].

DOLE et ses collaborateurs ont étudié plus particulièrement les spectres infra-rouges du polyéthylène irradié [36-39] et ont trouvé qu'en absence d'air, l'irradiation donne naissance à des ponts méthyléniques et à des doubles liaisons éthyléniques, tandis que les doubles liaisons vinyliques disparaissent rapidement ; en présence d'air, on observe surtout la formation des groupements $>C=O$ et $-OH$.

Enfin, LAWTON et ses collaborateurs ont analysé les gaz dégagés au cours de l'irradiation [44] et ont trouvé que la dose nécessaire pour rendre le polyéthylène insoluble était proportionnelle à $M^{-1,3}$ [45] (*).

La dégradation du polyméthacrylate de méthyle a été étudiée par CHARLESBY et collaborateurs qui ont trouvé que la masse moléculaire du polymère décroît proportionnellement à la dose [2] et que le polymère irradié renferme des gaz sous pression [17, 18] composés essentiellement de H_2, CO, CO_2 et CH_4 [2].

CHARLESBY a également étudié la réticulation du polystyrolène [24, 25] et du caoutchouc naturel [27] en mesurant la solubilité des polymères irradiés et le gonflement de la fraction de gel. La dégradation de la cellulose a été décrite par SAEMAN et collaborateurs [58] qui ont mesuré la diminution de la masse moléculaire et l'augmentation de l'extrait soluble. PRICE et collaborateurs ont étudié la dégradation de la dextrine [53].

Enfin, RYAN a mesuré le dégagement des gaz pendant l'irradiation du polytétrafluoroéthylène et a examiné le spectre infra-rouge du polymère irradié [56] et BYRNE et collaborateurs ont décrit l'irradiation du chlorure de polyvinyle et du polychlorotrifluoroéthylène [11].

Dans le présent travail, nous avons repris l'étude de l'irradiation des polymères en nous intéressant plus particulièrement à certains aspects cinétiques des transformations produites. Pour suivre l'avancement de la réaction, nous avons choisi la mesure des points de fusion des polymères, cette propriété nous ayant paru particulièrement favorable pour mettre en évidence la réticulation. Dans certains cas, nous avons également étudié la solubilité et les spectres d'absorption des polymères irradiés. Dans la première partie de ce travail, nous donnerons les résultats relatifs à l'irradiation du polyéthylène, dans une deuxième partie, nous décrirons les expériences effectuées avec le polyméthacrylate de méthyle et l'acétate de cellulose.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Forme des échantillons de polymères.

Afin d'assurer une irradiation homogène des échantillons dans toute leur masse, les dimensions de ceux-ci ont été réduites à de petites plaquettes rectangulaires de 5×10 mm découpées dans des feuilles de polymère commercial de 2 mm d'épaisseur. Ces plaquettes étaient percées de deux trous de 1 mm

(*) Ce résultat est contraire aux conclusions tirées par CHARLESBY [29] ; voir aussi la référence [31].

de diamètre permettant de les fixer commodément pendant les irradiations et pendant la mesure des points de fusion (voir plus loin).

Toutes les expériences avec le polyéthylène ont été effectuées avec le polymère de « grade 7 » des « Imperial Chemical Industries » dont la masse moléculaire moyenne est de 28.000.

2. Conditions d'irradiation.

Les irradiations ont été effectuées avec les rayons γ d'une source de 25 curies de radiocobalt ([13]). Les échantillons de polymère, suspendus sur des crochets métalliques à l'intérieur de tubes de pyrex, étaient disposés à des distances variables de la source, dans des positions où l'intensité du rayonnement avait été mesurée avec de petites chambres d'ionisation, du sulfate ferreux ($G_{Fe}{}^{+++} = 20{,}8$) et une solution chloroformique de diphénylpicrylhydrazyle ([14]) (*).

La plupart des irradiations ont été effectuées avec les intensités suivantes :

432-113-42,3 et 7,3 rœntgens/minute.

Certaines irradiations ont été effectuées en absence d'oxygène. Pour cela, les échantillons étaient d'abord dégazés pendant 24 heures sous un vide très poussé puis irradiés sous vide ou en atmosphère d'azote.

Toutes les irradiations ont été effectuées à 19° C.

Enfin, quelques irradiations ont été effectuées avec des rayons X de 37 kV (rayonnement global émis par une anticathode de molybdène : $\lambda_{moyen} = 0{,}9$ Å) (**).

3. Détermination des « points de fusion » et des courbes d'allongement en fonction de la température, à charge constante.

Pour mesurer les points de fusion, les éprouvettes soumises à une petite charge (tension initiale = 0,7 g/mm²), étaient chauffées progressivement dans un bain de mercure. On suivait l'allongement de l'éprouvette en fonction de la température et on notait la température à laquelle se produisait la rupture. Cette température que nous désignerons par « point de fusion » correspond à la température à laquelle l'échantillon devient semi-fluide. La valeur de cette température est évidemment assez arbitraire. En effet, elle varie avec la charge appliquée et, dans une certaine mesure, avec la vitesse de chauffage. Cependant, avec la charge utilisée (7 g), la température de rupture était définie à ± 2° C près, pour des vitesses de chauffage comprises entre 1 et 10° C par minute. La charge de 7 g a été choisie après différents essais car elle correspond à la plus petite charge qui donne des résultats bien reproductibles. Avec cette charge, le polyéthylène non irradié « fondait » à 112°, température voisine du « point de fusion » généralement admis pour ce polymère.

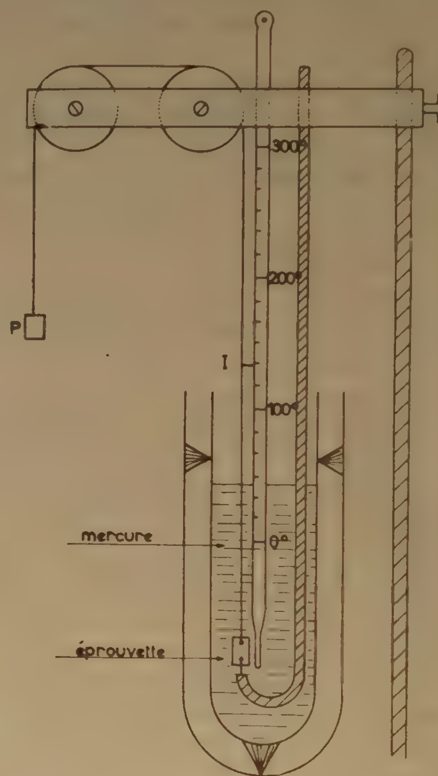


Fig. 1.

L'appareil de mesure est schématisé sur la figure 1. Il se compose essentiellement d'un bain de mercure dans lequel est plongée l'éprouvette ; la tension d'un poids P est transmise à l'éprouvette par deux poulies sans frottement montées sur pointes. Le bain de mercure est entouré d'un bain d'air pour assurer un chauffage uniforme. L'allongement de l'éprouvette est suivi en observant le déplacement de l'index I, solidaire du fil, le long de la graduation du thermomètre.

(*) Notre dosimétrie est basée sur un rendement radiochimique de l'oxydation du sulfate ferreux $G_{Fe}{}^{+++} = 20{,}8$. Cette valeur a été déduite de nos expériences antérieures (14*a*) ; elle est en accord avec la plupart des résultats obtenus en rapportant les rendements chimiques à des mesures d'ionisation. Des mesures plus récentes ont conduit à un rendement radiochimique $G_{Fe}{}^{+++} = 15{,}6$ [cf. par exemple ([46])]. Nous avons conservé ici la valeur $G_{Fe}{}^{+++} = 20{,}8$; on passe facilement d'un système à l'autre par une simple multiplication.

(**) Nous tenons à remercier M. Latarjet d'avoir mis à notre disposition un tube à rayons X et M. Morenne pour l'aide qu'il nous a fourni au cours de ces irradiations.

RÉSULTATS

Irradiation du polyéthylène. — I. Forme des courbes allongement — température.

A. *Irradiations en présence d'air.*

Les figures 2 à 5 représentent quelques courbes de l'allongement des éprouvettes en fonction de la température, obtenues pour des doses d'irradiation croissantes et avec quatre intensités du rayonnement. On voit que l'aspect de ces courbes est différent selon l'intensité du rayonnement utilisée.

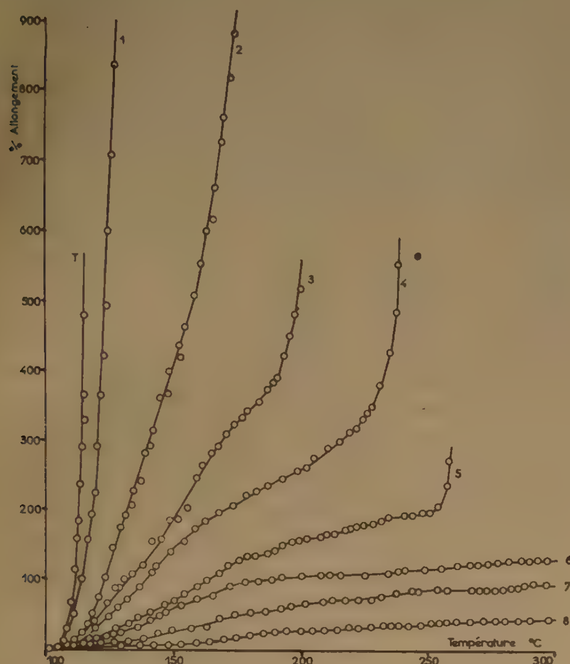


Fig. 2. — Courbes de l'allongement à charge constante en fonction de la température pour des éprouvettes soumises en présence d'air et à 432 r/min. aux doses suivantes :

Courbe T : témoin non irradié

courbe 1	1,05	mégarœntgens
» 2	1,57	»
» 3	2,10	»
» 4	2,42	»
» 5	2,60	»
» 6	3,66	»
» 7	4,20	»
» 8	5,23	»

Sur ces figures, on peut distinguer trois types de courbes :

1. les courbes du premier type, obtenues avec des échantillons n'ayant reçu qu'une petite dose d'irradiation (inférieure à 1 mégarœntgen), présentent une courbure régulière dont la concavité est tournée vers le haut. Ces courbes correspondent à une fusion réelle des éprouvettes, celles-ci se présentant à la fin de l'essai thermique sous forme de fils étirés et fondus en leur milieu ;

2. pour des doses plus élevées, on obtient des courbes d'un deuxième type (courbes 3 à 5 de la fig. 2 ; 5 à 8 de la fig. 3 ; 5 et 6 de la fig. 4). Celles-ci présentent un point d'inflexion et possèdent un palier horizontal plus ou moins bien marqué qui précède la rupture de l'éprouvette. Dans ce domaine de doses, les « points de fusion » sont assez mal reproductibles ; les éprouvettes s'étirent relativement

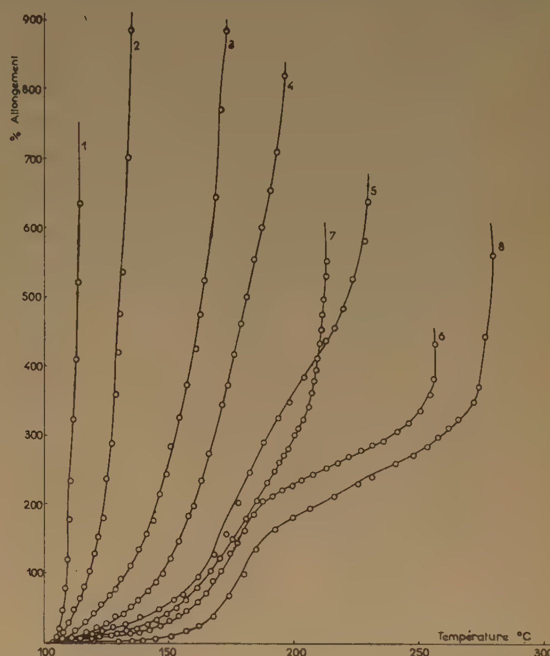


Fig. 3. — Courbes de l'allongement à charge constante en fonction de la température pour des éprouvettes soumises en présence d'air et à 113 r/min. aux doses suivantes :

courbe 1	0,46	Mr
» 2	0,79	Mr
» 3	1,42	Mr
» 4	1,57	Mr
» 5	2,56	Mr
» 6	3,10	Mr
» 7	3,87	Mr
» 8	5,07	Mr

peu et cassent en leur point de moindre résistance, généralement au voisinage de l'un des points de fixation. Ces éprouvettes sont déjà partiellement réticulées et ne présentent plus de fusion proprement dite ;

3. enfin, pour des doses encore plus élevées, on

observe un troisième type de courbes possédant un long palier horizontal (courbes 6 à 8 de la fig. 2). Ces courbes correspondent à des échantillons qui ne fondent plus même au-dessus de 300°. Les éprouvettes s'allongent peu et l'allongement atteint un maximum dont la valeur décroît régulièrement avec la dose d'irradiation (voir plus loin). Les courbes de troisième type ne s'observent que pour les plus fortes intensités (432 rœntgens/min. et au-dessus) (fig. 2).

Dans le cas de l'intensité la plus faible (7,3 rœntgen/min., fig. 5), on n'obtient que des courbes de premier type, même pour des doses supérieures à 2 mégarœntgens. La signification de ces résultats sera discutée plus loin.



Fig. 4. — Courbes de l'allongement à charge constante en fonction de la température pour des éprouvettes soumises en présence d'air et à 42,3 r/min. aux doses suivantes :

courbe	1	0,48	Mr
»	2	0,71	Mr
»	3	0,96	Mr
»	4	1,16	Mr
»	5	1,89	Mr
»	6	2,11	Mr
»	7	3,21	Mr

Remarquons encore sur les figures que les courbes obtenues après des doses d'irradiation élevées présentent toutes une brusque augmentation de l'allongement dans un domaine de températures situé entre 150° et 170°. Ce phénomène est particulièrement bien marqué sur les courbes obtenues avec les petites intensités (fig. 3, 4 et 5).

B. *Irradiations sous vide.*

La figure 6 représente quelques courbes d'allongement — température obtenues après irradiation sous vide avec les trois intensités : 432-113 et 12,3 roentgens/min.

On voit que dans le cas de l'irradiation sous vide la forme des courbes d'allongement est indépendante de l'intensité du rayonnement.

D'autre part, l'aspect de ces courbes diffère quelque peu des courbes obtenues après irradiation en présence d'air. On peut remarquer en particulier que l'allongement des éprouvettes est plus important entre 100 et 150° mais qu'il n'y a pas d'allongement brusque entre 150 et 170°.

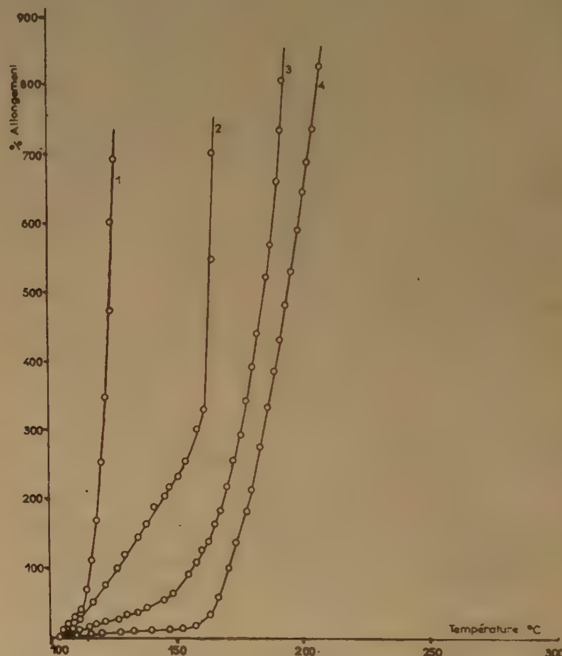


Fig. 5. — Courbes de l'allongement à charge constante, en fonction de la température pour des éprouvettes soumises en présence d'air et à 7,3 r/min. aux doses suivantes :

courbe	1	0,29	Mr
»	2	0,60	Mr
»	3	1,46	Mr
»	4	2,20	Mr

Pour une dose donnée, le point de rupture est plus élevé que dans le cas de l'irradiation en présence d'air et l'infusibilité est atteinte pour des doses plus petites (comparer par exemple les courbes des figures 2 et 6). Enfin pour une dose supérieure à 1 mégarœntgen les éprouvettes deviennent infusibles (courbes de 3e type).

Remarque : On peut voir sur les courbes des figures 2 à 6 que le point de ramollissement du polyéthylène (température à laquelle les éprouvettes commencent à s'allonger sous la charge utilisée) n'est pratiquement pas influencé par l'irradiation. Ce point de ramollissement, situé à environ 106°, correspond à la fusion des régions cristallines du polymère, celui-ci devenant transparent au dessus de cette température. Au dessus de 106°, le polymère non irradié se transforme en un liquide visqueux tandis que le polymère réticulé présente la consistance d'un caoutchouc vulcanisé.

II. Variation du point de fusion avec la dose.

Les courbes I à IV de la figure 7 représentent la variation du point de fusion avec la dose pour des échantillons irradiés en présence d'air à 432-113-42,3 et 7,3 rœntgens/minute respectivement ; la courbe II de la figure 8 représente les résultats obtenus sous vide avec les intensités : 432-113 et 42,3 rœntgens/min. Sur cette même figure, nous avons reporté à titre comparatif la courbe I de la figure précédente. On voit que l'élévation du point de fusion dépend de la présence ou de l'absence de l'air pendant l'irradiation et, dans le premier cas seulement, de l'intensité du rayonnement.

Dans le cas de l'irradiation sous vide, le point de fusion des échantillons croît régulièrement avec la dose jusqu'à environ 10^6 rœntgens ; pour des doses encore plus grandes, les échantillons deviennent infusibles. On voit sur la figure que les points obtenus avec les trois intensités étudiées se placent tous autour d'une même courbe. Le passage des éprouvettes encore fusibles aux éprouvettes infusibles se fait dans un domaine de doses très étroit (voir aussi fig. 6). Ce même phénomène a été observé par CHARLESBY dans le cas de différentes paraffines [29].

Dans le cas de l'irradiation en présence d'air, on voit sur la figure 7 que pour les faibles doses, l'élévation du point de fusion est d'autant plus grande que l'intensité est plus petite ; en se reportant aux figures 2 à 5 on peut voir également que pour une dose donnée, l'allongement des éprouvettes en dessous

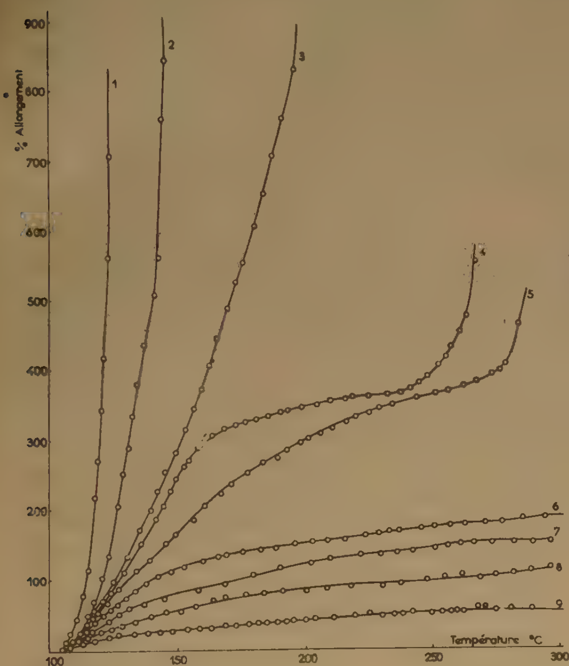


Fig. 6. — Courbes de l'allongement à charge constante en fonction de la température pour des éprouvettes irradiées en absence d'air dans les conditions suivantes :

courbe 1	0,26 Mr à 42,3 r/min.	sous	vide
» 2	0,32 Mr à 113 r/min.	»	azote
» 3	0,53 Mr à 113 r/min.	»	vide
» 4	0,85 Mr à 132 r/min.	»	vide
» 5	1,01 Mr à 42,3 r/min.	»	vide
» 6	1,41 Mr à 432 r/min.	»	»
» 7	1,60 Mr à 113 r/min.	»	azote
» 8	2,00 Mr à 113 r/min.	»	vide
» 9	4,20 Mr à 432 r/min.	»	»

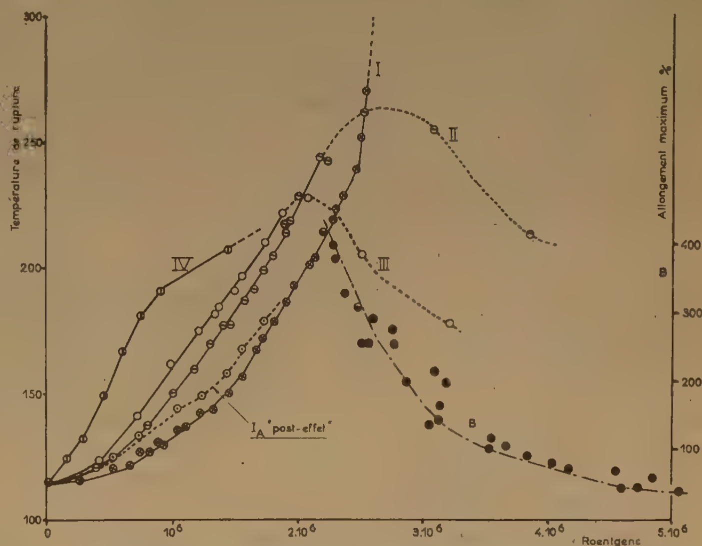


Fig. 7. — Variation du point de fusion (courbes I à IV) et de l'allongement maximum des éprouvettes (courbe B) en fonction de la dose d'irradiation en présence d'air :

courbe I	intensité	432 r/min.
» II	»	113 r/min.
» III	»	42,3 r/min.
» IV	»	7,3 r/min.
» I_A	»	432 r/min., l'irradiation étant suivie d'un repos de 24 heures à la température ordinaire ou de 2 heures à 80°.

de 150° décroît avec l'intensité. Dans ce domaine de doses, nous avons d'autre part observé un « post-effet » c'est-à-dire que les points de fusion mesurés immédiatement après l'arrêt des irradiations sont moins élevés que les points de fusion obtenus après un repos de 24 heures à la température ordinaire ou de deux heures à 80° C (courbe I_A de la figure 7).

Pour les doses élevées, seuls les échantillons irradiés avec une forte intensité deviennent infusibles. En effet, l'infusibilité apparaît pour une dose d'environ $2{,}5.10^6$ rœntgens si l'irradiation est effectuée à 432 r/min, alors qu'un échantillon ayant reçu une dose de $3{,}87.10^6$ r à 113 r/min. fond à 215°

Quelques irradiations ont été effectuées en plaçant les éprouvettes tout contre la source de ^{60}Co (I = 1500 r/min) et une série d'irradiations a été faite avec des rayons X de 37 KV à une intensité très élevée (72.000 r/min). Tous les points expérimentaux ainsi obtenus se placent au voisinage de la courbe I de la figure 7 et les éprouvettes ayant reçu une dose supérieure à $2{,}7.10^6$ rœntgens, étaient devenus infusibles. Ce résultat montre que pour les intensités élevées tout comme pour les irradiations sous vide, l'élévation du point de fusion est pratiquement indépendante de l'intensité du rayonnement. Un résultat analogue a été trouvé par

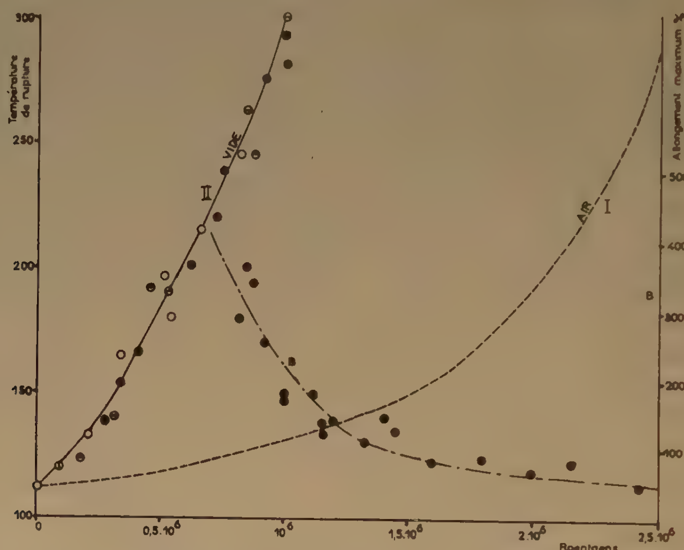


Fig. 8. — Variation du point de fusion (courbe II) et de l'allongement maximum des éprouvettes (courbe B) en fonction de la dose d'irradiation en absence d'air (la courbe en pointillé est la reproduction de la courbe I de la figure précédente)

⊗	⊗	⊗	intensité	432	r/min.
⊕	⊕	⊖	»	113	r/min.
○	○	○	»	42,3	r/min.

(fig. 7 et courbe 7 fig. 3). Avec les faibles intensités, le point de fusion passe par un maximum pour une dose d'ailleurs mal définie, puis on observe une dégradation du polymère (courbes II et III, fig. 7).

Les courbes de la figure 5 montrent d'autre part que pour la plus petite intensité étudiée (7,3 r/min), le « renforcement » des éprouvettes cesse au-dessus de 150°. En effet, au-dessus de cette température les éprouvettes s'allongent brusquement jusqu'à leur rupture et il n'y a aucune indication de l'existence d'un palier comme sur les courbes de 2e et 3e type des figures 2 à 4.

Lawton et collaborateurs [43] pour des intensités comprises entre 10 et 30 mégarœntgens/minute avec des électrons accélérés.

Irradiations en atmosphère d'azote.

Deux séries d'irradiations ont été faites en atmosphère d'azote. Dans une première série d'expériences, les ampoules contenant les éprouvettes étaient évacuées, remplies d'azote et reévacuées à trois reprises. Puis les ampoules étaient fermées et irradiées à 432 r/min. Les points expérimentaux ainsi obtenus étaient assez dispersés et se plaçaient entre les

courbes I et II de la figure 8. Dans une deuxième série d'expériences, les éprouvettes étaient maintenues sous un vide poussé pendant au moins 24 heures puis irradiées sous azote à 432 et 113 r/min. Tous les points expérimentaux obtenus se plaçaient autour de la courbe II de la figure 8. Le dégazage préalable des éprouvettes est donc une opération indispensable pour obtenir des résultats reproductibles.

III. Variation de l'allongement maximum des éprouvettes en fonction de la dose.

Nous avons vu que pour des doses supérieures à 1 mégarœntgen sous vide ou 2,5 Mr en présence d'air, les éprouvettes ne se rompaient plus même au-dessus de 300° et que les courbes de l'allongement en fonction de la température présentaient un palier quasi horizontal qui correspond à une valeur maximum de l'allongement sous la charge utilisée (0,7 g/mm²). Les courbes B des figures 7 et 8 représentent la diminution de cet allongement maximum en fonction de la dose, pour les irradiations effectuées respectivement en présence d'air et sous vide. On voit que ces deux courbes sont pratiquement parallèles et qu'ici également il faut une dose environ 2,5 fois plus élevée en présence d'air que sous vide pour obtenir un degré de renforcement donné.

IV. Solubilité.

En même temps que les éprouvettes deviennent infusibles, elles cessent d'être entièrement solubles dans les solvants usuels du polyéthylène ([15]). Quelques expériences effectuées sur des éprouvettes ayant reçu des doses de 2,8 à 3,5 Mr en présence d'air et 1 Mr à 1,5 Mr sous vide à 432 r/min, ont montré que ces éprouvettes conservaient leur forme après une heure d'ébullition dans le xylène. Les éprouvettes étaient néanmoins fortement gonflées et après séchage, elles ne pesaient plus que 10 à 25 % de leur poids initial ; tout le reste du polymère étant passé en solution. Cette observation est conforme aux résultats obtenus par CHARLESBY ([15]).

V. Autres observations.

A. *Couleur du polyéthylène irradié :*

Les échantillons ayant reçu une dose supérieure à 8 Mr ont une légère coloration jaunâtre qui devient plus intense et tend vers le brun pour des doses croissantes.

B. *Odeur :*

Les échantillons irradiés en présence d'air possèdent après de petites doses une odeur qui rappelle celle de la paraffine fondue. Pour des doses plus élevées les échantillons ont une forte odeur rance ; cette odeur persiste après plusieurs mois de repos à l'air. Les échantillons irradiés sous vide n'ont qu'une très légère odeur qui disparaît rapidement après repos à l'air.

C. *Aspect des éprouvettes à la fin de l'essai thermique :*

Les éprouvettes ayant reçu des doses peu élevées se présentent après l'essai thermique sous forme de longs fils étirés, possédant parfois un renflement en leur milieu. Ces éprouvettes donnent des courbes de 1er type. Pour des doses plus élevées, correspondant aux courbes de 2e type, les éprouvettes finissent par casser à l'un des trous de fixation mais elles reprennent instantanément leur forme et leurs longueurs primitives. Enfin les éprouvettes ayant reçu une très forte dose en présence d'air et à une petite intensité, contiennent de nombreuses bulles et sont quelquefois entièrement déchiquetées après l'essai thermique.

D. *Effet des doses très élevées :*

Quelques échantillons de polymère ont été soumis à des doses de 75 à 120 Mr en présence d'air à 1500 r/min. Ces échantillons présentaient à la fin de l'irradiation des craquelures superficielles et étaient devenus très cassants [voir également CHARLESBY ([15])].

INTERPRÉTATION

Les résultats de nos expériences d'irradiation du polyéthylène sous vide sont qualitativement conformes aux résultats obtenus antérieurement par d'autres auteurs ([15], [29], [43]). L'élévation du point de fusion des éprouvettes avec la dose est évidemment liée directement à l'augmentation du poids moléculaire moyen du polymère en raison de la formation de ponts intermoléculaires. Lorsque l'ensemble des molécules forme un réseau tridimensionnel le polymère devient infusible même au-dessus de 300° ([15], [29]).

Cependant les résultats obtenus en présence d'air sont plus complexes. Pour essayer de les interpréter examinons d'abord de plus près ce que nous savons sur le mécanisme de la réticulation en absence d'air.

CHARLESBY ([15]) puis LAWTON et ses collaborateurs ([44]) ont calculé le degré de réticulation du polymère à partir du volume d'hydrogène dégagé au cours de l'irradiation en admettant que chaque molécule H_2 dégagée correspondait à la formation d'un pont C-C entre deux macromolécules. Cette

hypothèse implique pour la formation d'un pont C-C la suite des réactions ci-dessous :







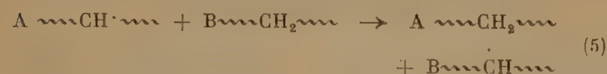
Où $\sim CH_2$ représente une macromolécule et $\sim CH^{\cdot}$ un macroradical.

On voit donc que selon cette hypothèse chaque événement radiochimique primaire de type (1) conduit à un pont intermoléculaire.

Cependant Dole et collaborateurs ([37], [38], [39]) ont montré par l'analyse infra-rouge, que la formation des ponts était en outre accompagnée d'une disparition très rapide des groupes vinyliques du polymère et de l'apparition de doubles liaisons non vinyliques. Ces auteurs en ont conclu qu'il fallait admettre une migration de la valence libre dans une chaîne :



et d'une chaîne à l'autre par une réaction de transfert :

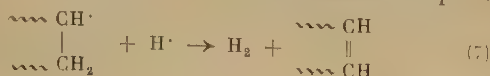


Lorsque le macroradical se trouve dans une position favorable, il réagit avec une double liaison vinylique selon :



L'attaque de la double liaison vinylique peut également se faire par les atomes H' formés dans (1). Il en résulte une disparition rapide des groupes vinyliques. Tous les radicaux ainsi formés finissent par se recombiner entre eux et on obtient des ponts méthyléniques ce qui est conforme à l'analyse I.R.

Enfin les doubles liaisons éthyléniques peuvent se former par exemple par une réaction telle que :



On voit que la réaction (6) conduit à un excès de ponts par rapport à l'hydrogène dégagé tandis que la réaction (7) produit un dégagement de H_2 sans formation de ponts. La contribution de cette dernière réaction expliquerait les observations de Dole et collaborateurs selon lesquelles 20 à 40 % seulement de l'hydrogène dégagé proviendrait de la formation de ponts, le restant du H_2 correspondant à la formation de doubles liaisons ([39]) [voir également ([45])]. L'égalité entre le nombre de ponts et le nombre de molécules de H_2 dégagées ([15]) est probablement due à un effet de compensation entre les réactions (6) et (7).

Enfin à côté des réactions dérivées de la coupure d'une liaison C-H initiale [réaction (1)], il faut également tenir compte des coupures des liaisons C-C de la chaîne principale :



ou d'une branche latérale :



L'existence de coupures de ce type est montrée par le dégagement d'hydrocarbures pendant l'irradiation. Lawton et collaborateurs ([44]) ont ainsi pu caractériser des fractions contenant des hydrocarbures jusqu'en C_{11}. La constance de l'extrait soluble obtenu en soumettant un polymère déjà réticulé à des doses croissantes a fait supposer à Dole et collaborateurs ([38]) que les coupures C-C portaient surtout sur des branches latérales. Ce résultat est supporté par le fait que la plus grande partie des hydrocarbures dégagés comprend des composés jusqu'en C_4 ([15], [39]) ; on sait en effet que le polyéthylène contient de nombreuses branches courtes, comportant en général 4 atomes de carbone et qui proviennent d'une réaction de transfert intramoléculaire au cours de la polymérisation ([54]).

Enfin, Charlesby ([29]) a trouvé en étudiant systématiquement la fraction soluble en fonction de la dose qu'il y avait en moyenne 0,35 coupures C-C de la chaîne principale par pont intermoléculaire formé.

Rôle de l'oxygène.

Dole et collaborateurs ont montré que si l'irradiation était effectuée en présence d'air, les spectres infra-rouges du polymère contenaient les bandes d'adsorption caractéristiques des groupements C = O et OH ([36]). Charlesby a également montré que le polyéthylène irradié en présence d'air se recouvrait d'une substance cireuse contenant de l'oxygène ([15]). L'importance de la présence d'air au cours des irra-

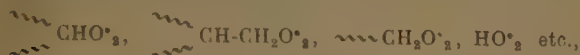
diations a été également signalée par LITTLE [49] BASKETT [6] et BALLANTINE et collaborateurs [4]. Dans le présent travail, nous avons trouvé qu'en présence d'oxygène, le rendement de la réticulation était fortement abaissé et qu'aux faibles intensités, on ne pouvait jamais obtenir un polymère infusible même pour des doses très élevées.

On sait par ailleurs que l'oxygène joue un rôle très important dans toutes les réactions mettant en jeu des radicaux libres. En effet, la réaction :



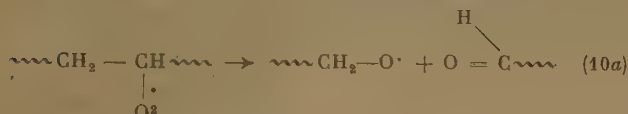
$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO^{\cdot}_2 \quad (9)$$

où $R^{\cdot}$ est un radical libre quelconque, se fait très facilement grâce à la présence des électrons non couplés dans la molécule O_2. Pour interpréter complètement les effets de l'irradiation en présence d'air, il faut donc tenir compte des réactions possibles des radicaux peroxydiques :

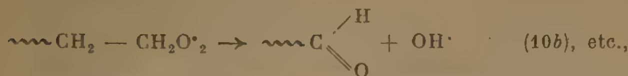


formés par addition de l'oxygène sur les radicaux libres formés dans (1), (6) et (8).

Ces radicaux peroxydiques peuvent entraîner une dégradation oxydante de la chaîne [cf. par exemple NICLAUSE, COMBE et LETORT [52]] selon :



ou :



Des réactions de ce type rendraient compte de la présence des groupes carbonyles dans le polymère irradié et aussi de la diminution du rendement de la réticulation en présence d'air puisque cette réaction consomme des radicaux macromoléculaires susceptibles de former des ponts.

Cependant, pour interpréter les courbes d'allongement en fonction de la température que nous avons obtenues pour des échantillons irradiés à l'air, il faut attribuer un deuxième rôle à l'oxygène. En effet, l'aspect de ces courbes dans le domaine de températures compris entre 100° et 150° suggère que l'oxygène contribue au « renforcement » du polymère (comparer par exemple les courbes des figures 2 à 5 avec celles de la figure 6). On peut voir en particulier sur la courbe 4 de la figure 5 que l'allongement de l'éprouvette est très faible jusqu'à 160° environ. Par contre au dessus de cette température le « renforcement » cesse brusquement et l'éprouvette s'allonge et se rompt. L'aspect boursouflé et déchiqueté des éprouvettes après l'essai thermique (voir ci-dessus) montre que cet allongement brusque des éprouvettes est accompagné d'un dégagement de gaz.

On peut donc penser que l'oxygène est à l'origine de certains ponts instables qui se décomposent au-dessus de 150° en libérant des gaz (O_2, CO_2...). Ces ponts pourraient avoir une structure peroxydique telle que :



et seraient formés par réaction d'un radical péroxydique avec un radical macromoléculaire ou avec une double liaison du polymère. La décomposition de ces ponts peroxydiques entraînerait une dégradation oxydante des chaînes (**).

Remarquons que les films de polymère étudiés par DOLE et collaborateurs étaient très minces et que nos propres éprouvettes n'avaient que 2 mm d'épaisseur ; nous pensons cependant que le rôle de l'oxygène ne se borne pas à des réactions superficielles mais que son action se fait également sentir en profondeur dans la masse du polymère. En effet, le polyéthylène possède une structure très poreuse et le polymère ordinaire renferme dans sa masse une quantité importante d'air comme l'a montré l'expérience suivante :

Un cylindre de polyéthylène de 12 mm de diamètre et 60 mm de hauteur a été soumis en présence d'air à une dose de 5 mégarœntgens à raison de 233 r/min. ; puis cet échantillon a été chauffé au-dessus de 120° dans une ampoule de verre de 20 mm de diamètre adaptée sur un appareil à vide. Dès que le vide a été appliqué sur l'échantillon, celui-ci a subi une très importante expansion, le polymère remplissant complètement l'ampoule de verre d'un matériau mousse. Après refroidissement, la mousse a été extraite de l'ampoule puis portée à 120° à la pression atmosphérique ; l'échantillon a alors repris instantanément sa forme massive initiale (***).

(*) Des ponts de ce type se rencontrent dans le caoutchouc vulcanisé, l'oxygène étant remplacé par le soufre.

(**) L'existence de structures peroxydiques de ce type vient d'être confirmé par l'observation que le polyéthylène irradié en présence d'air est capable d'amorçer la polymérisation de différents monomères vinyliques. Cette polymérisation peut être initiée vers 100°, mais elle devient très rapide à 140-150°. On obtient ainsi des polymères greffés. Ces expériences seront publiées ultérieurement.

(***) Cet « effet de mémoire » du polyéthylène réticulé a déjà été décrit par CHARLESBY [23]. Il est dû au blocage des chaînes macromoléculaires par les ponts dans les positions relatives où elles se trouvent pendant l'irradiation. Au-dessus du point de fusion des zones cristallines (115°) le polymère peut subir facilement des déformations élastiques, mais refroidi après déformation, il conserve des tensions internes qui le ramènent à sa forme primitive dès qu'il se trouve de nouveau ramolli.

Un bloc de polyéthylène commercial non irradié subit également une expansion avec formation de mousse si on le porte à 120° sous vide. Par contre, si l'on dégaze préalablement le polymère, on n'observe plus d'expansion.

Ces expériences montrent que le polyéthylène ordinaire renferme de l'air dans sa masse et que par conséquent l'air peut diffuser à travers des épaisseurs importantes de polymère.

Cependant, cette diffusion étant un phénomène lent, la teneur en oxygène du polymère doit diminuer pendant l'irradiation tout au moins si l'irradiation est effectuée à une forte intensité. On comprend donc que l'oxydation du polymère pendant l'irradiation sera d'autant plus importante que le temps de l'irradiation est plus grand, c'est-à-dire que l'intensité du rayonnement est plus petite. En effet, si l'intensité est très petite, l'oxygène est consommé très lentement et il peut s'établir un équilibre entre le O_2 consommé et le 0_2 qui diffuse à chaque instant dans le polymère. Ceci est entièrement conforme aux résultats du présent travail. Aux faibles intensités, la dégradation oxydante du polymère est tellement importante que l'on n'obtient jamais de réseau tridimensionnel hydrocarboné. Par contre, si l'irradiation est effectuée avec une forte intensité, la concentration de l'oxygène dans le polymère diminue rapidement et la réticulation se produit dans le polymère pratiquement exempt d'oxygène. La cinétique du phénomène global est évidemment très complexe et doit dépendre en particulier de la forme géométrique de l'échantillon.

Enfin notre interprétation pourrait également rendre compte de certains résultats observés par Baskett [6]. Cet auteur a trouvé que la fraction soluble du polyéthylène réticulé était plus grande si l'extraction était faite avec du xylène à 140° qu'avec du toluène à 100° ou du benzène à 78°. Il a interprété ce résultat en admettant une dégradation oxydante du polymère pendant l'extraction. Mais d'après ce que nous avons vu, ce résultat pourrait aussi indiquer la présence de ponts péroxydiques dans le polymère irradié qui se briseraient d'autant plus facilement que la température d'extraction est plus élevée ; en effet bien que certaines de ces irradiations aient été faites sous vide, le polymère n'avait pas été dégazé au préalable.

Rendement radiochimique de la réticulation.

Nous avons vu ci-dessus que la dose de rayons γ nécessaire pour rendre le polyéthylène de grade 7 ($\overline{Mn} = 28.000$) infusible était de 2,5 Mr si l'irradiation est effectuée en présence d'air et 1 Mr sous vide.

Charlesby a trouvé [29] qu'un polyéthylène analogue (grade 7) irradié dans la pile de Harwell devenait insoluble et infusible après une dose de 0,05 unités (*). Dans le cas de l'irradiation du polyméthacrylate de méthyle 1 unité de dose était équivalente à 46 mégarœntgens de rayons γ [2]. Si l'on admet que cette équivalence se conserve pour le polyéthylène [cf. référence [12]], on trouve que la dose critique nécessaire pour rendre le polyéthylène infusible était d'environ 2,3 Mr.

Enfin, Lawton et collaborateurs [45] ont trouvé qu'en irradiant un polyéthylène de masse moléculaire moyenne $\overline{Mn} = 21.000$ avec des électrons de 800 KeV, la dose critique était de 3,5 Mr.

Aucun de ces auteurs n'indique quel était le rendement de l'oxydation du sulfate ferreux avec le système de dosimétrie utilisé. On peut cependant remarquer que si les résultats de Lawton sont relatifs à $G_{Fe^{+++}} = 15{,}6$, on trouve en les recalculant pour $G_{Fe^{+++}} = 20{,}8$ une dose critique de 2,6 Mr, en bon accord avec la valeur trouvée par Charlesby et avec la dose critique que nous avons trouvée pour des irradiations en présence d'air (**).

L'énergie absorbée dans un cm³ de polyéthylène (densité 0,91) et pour une dose de 2,5 Mr est [17] :

$$2{,}5\ .10^{6} \times 58{,}12\ .10^{12} \times 0{,}91 = 1{,}32\ .10^{20} \text{ électrons-volts.}$$

Si l'on admet comme Charlesby [29] qu'en première approximation la distribution des masses moléculaires du polyéthylène suit une loi de Poisson, le gel insoluble apparaît lorsqu'il existe en moyenne 0,5 motifs élémentaires réticulés par macromolécule initiale [14, 27] et le nombre total de ponts par cm³ au « point de gel » est :

$$\frac{0{,}5 \times 6{,}02.10^{23} \times 0{,}91}{2 \times 28.000} = 4{,}9.10^{18}$$

On en déduit pour le rendement radiochimique de la réticulation en présence d'air :

$$G^{\text{Air}}_{\text{ponts}} = 3{,}7 \text{ ponts par } 100 \text{ eV}$$

(*) 1 unité de dose est définie comme l'ensemble du rayonnement mixte de la pile B.E.P.O. de Harwell, associé à un flux de 10^{17} neutrons lents par cm² [15].

(**) Ce résultat montre une fois de plus l'importance du dégazage préalable du polymère. En effet, les expériences de Charlesby étaient effectuées indifféremment en présence d'air ou sous vide et celles de Lawton étaient faites en atmosphère d'azote mais sans dégazage des échantillons. Pourtant dans les deux cas, le rendement trouvé est du même ordre que notre rendement en présence d'air.

et comme l'irradiation sous vide donne un rendement 2,5 fois plus grand on a ;

$$G_{ponts}^{Vide} = 9,3 \text{ ponts par } 100 \text{ eV}$$

Si l'on tient compte du fait qu'en absence d'oxygène chaque pont correspond en moyenne à la rupture d'une liaison C-H [réaction (1)] et de 0,35 liaisons C-C [réaction (8), voir ci-dessus ([29])], le rendement radiochimique en radicaux libres de la radiolyse du polyéthylène serait :

$$G_R \sim 25 \text{ radicaux libres primaires par } 100 \text{ eV}$$

Cette valeur est beaucoup trop élevée si on la compare aux rendements G_R obtenus pour des hydrocarbures à chaîne plus courte par la méthode du diphénylpicrylhydrazyle ([8,50]) :

$G_R = 8,1$ pour le *n*-heptane (*) et
$G_R = 9,3$ pour le *n*-octane.

On voit donc que le rendement trouvé pour le polyéthylène est 3 à 4 fois trop grand alors qu'on aurait pu s'attendre à un rendement plus petit en raison de la recombinaison des radicaux primaires par un « effet de cage » qui doit être plus important à l'état solide que dans un liquide.

Nous pensons que la cause de ce désaccord provient du fait que la distribution des masses moléculaires dans le polyéthylène est très éloignée d'une distribution de Poisson. En effet Billmeyer ([9]) a montré que le rapport des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre $\overline{M}_p/\overline{M}_n$ avait souvent une valeur de l'ordre de 10 pour ce polymère et que cette anomalie était due à l'existence de chaînes possédant une structure ramifiée à longues branches. D'autre part Beasley ([7]) a calculé les courbes de distribution à partir des données cinétiques de la polymérisation et a montré que ces courbes étaient très disymétriques et présentaient une importante « traînée » de très hauts poids moléculaires. Baskett ([6]) a retrouvé expérimentalement un résultat analogue.

L'apparition du réseau tridimensionnel se fera donc lorsque les chaînes les plus longues seront reliées par des ponts et par conséquent pour une concentration moyenne de ponts beaucoup plus petite que celle que nous avons admise ci-dessus. On comprend donc que l'apparition du gel sera déterminée par la masse moléculaire moyenne « en poids » qui tient compte de l'existence des chaînes très longues et des chaînes ramifiées. Charlesby a pu montrer par le calcul que dans ce cas le gel apparaît lorsqu'il y a en moyenne un motif élémentaire réticulé par chaîne de longueur égale à la moyenne en poids ([30, 32]).

(*) Pour la radiolyse de l'heptane voir aussi Schuler et collaborateurs ([40, 59]) qui trouvent $G_R = 7$.

Si l'on introduit donc dans l'évaluation précédente $\overline{M}_p \sim 10\ \overline{M}_n$, on trouve :

$$G_{ponts}^{Air} = 0,75 \text{ ponts par } 100 \text{ eV}$$

$$G_{ponts}^{Vide} = 1,9 \text{ ponts par } 100 \text{ eV}$$

$$G_R = 5,1 \text{ radicaux primaires par } 100 \text{ eV}$$

On aboutit ainsi à des valeurs plus raisonnables pour les rendements radiochimiques.

Etant donné les nombreuses approximations introduites dans l'évaluation précédente : incertitude sur les masses moléculaires réelles et sur la probabilité relative des réactions (1) et (8), (2) et (7), etc..., les résultats ci-dessus ne sauraient représenter qu'un ordre de grandeur et seront à reviser dès que des données expérimentales plus précises seront disponibles.

CONCLUSION

Les résultats précédents montrent que l'on peut expliquer qualitativement le mécanisme de la réticulation du polyéthylène par les radiations ionisantes en admettant une suite de réactions simples entre les radicaux libres primaires provenant des coupures C-H et C-C et les molécules de polymère inactives. Cependant l'interprétation quantitative de la réaction se heurte à des difficultés dues à notre ignorance de la structure exacte du polyéthylène et à l'insuffisance de données expérimentales sur l'acte radiochimique primaire ainsi que sur les réactivités des radicaux libres dans les polymères solides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Alexander (P) et Charlesby (A.). — *Nature* (1954), **173**, 578.
(2) Alexander (P), Charlesby (A.) et Ross (M.). — *Proc. Roy. Soc.*, (1954), **223**, 392.
(3) Armistead (F.C.), Pennock (J.C.) et Mead (L.W.). — *A.E.C.D.* — 2641 (1949).
(4) Ballantine (D.S.), Dienes (G.J.), Manowitz (B.), Ander (P) et Mesrobian (R.B.). — *J. Polym. Sc.* (1954), **13**, 410.
(5) Baskett (A.C.) et Miller (C.W.). — *Nature* (1954), **174**, 364.
(6) Baskett (A.C.). — *Symp. Intern. Chim. Macromoléculaire*, Turin (1954).
(7) Beasley (J.K.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1953), **75**, 6123.

(8) Bernas-Prevot (A.), Chapiro (A.), Cousin (C.), Landler (Y.) et Magat (M.). — *Farad. Soc. Disc.* (1952), **12,** 98 et 130.

(9) Billmeyer (F.W.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1953), **75,** 6118.

(10) Burr (J.G.) et Garrison (W.M.). — *A.E.C.D.* — 2078 (1948).

(11) Byrne (J.), Costikyan (T.W.), Hanford (C.B.), Jonhson (D.L.) et Mann (W.L.). — *Ind. Eng. Chem.* (1953), **45,** 2549.

(12) Chapiro (A.). — *C.R.* (1954), **239,** 703.

(13) Chapiro (A.), Cottin (M.), Haïssinsky (M.), Magat (M.) et Vermeil (C.). — *J. Phys.* et *le Radium* (1953), **14,** 687.

(14*a*) Chapiro (A.), Boag (J.W.), Ebert (M.) et Gray (L.H.). — *J. Chim. Phys.* (1953), **50,** 468.

b) Chapiro (A.). — *J. Chim. Phys.* (1954), **51,** 165.

(15) Charlesby (A.). — *Proc. Roy. Soc.* (1952), **A-215,** 187.

(16) Charlesby (A.). — *Nature* (1953), **171,** 167.

(17) Charlesby (A.) et Ross (M.). — *Nature* (1953), **171,** 1153.

(18) Charlesby (A.) et Ross (M.). — *Atomics* (1953), **4,** n° 8, 189.

(19) Charlesby (A.) et Ross (M.). — *Proc. Roy. Soc.* (1953), **A-217,** 122.

(20) Charlesby (A.) et Hancock (N.H.). — *Proc. Roy. Soc.* (1953), **A-218,** 245.

(21) Chralesby (A.). — *Plastics*, (mai 1953), **18,** 142.

(22) Charlesby (A.). — *Phil. Mag.* (1953), **44,** 578.

(23) Charlesby (A.). — *J. Polym. Sc.* (1953), **11,** 513.

(24) Charlesby (A.). — *J. Polym. Sc.* (1953), **11,** 521

(25) Charlesby (A.). — *J. Polym. Sc.* (1953), **10,** 201.

(26) Charlesby (A.). — *Rubber Age* (1953), **34,** 453.

(27) Charlesby (A.). — *Atomics* (1954), **5,** n° 12.

(28) Charlesby (A.). — *Nucleonics* (1954), **12,** n° 6, 18.

(29) Charlesby (A.). — *Proc. Roy. Soc.* (1954), **A-222,** 60.

(30) Charlesby (A.). — *Proc. Roy. Soc.* (1954), **A-222,** 542.

(31) Charlesby (A.). — *Nature* (1954), **173,** 679.

(32) Charlesby (A.). — *J. Polym. Sc.* (1954), **14,** 547.

(33) Davidson (W.L.) et Geib (I.G.). — *J. Appl. Phys.* (1948), **19,** 427.

(34) Day (M.J.) et Stein (G.). — *Nature* (1951), **168,** 644.

(35) Day (M.J.), Stein (G.) et Schneider (E.E.). — *Nature* (1951), **168,** 645.

(36) Dole (M.). — *Symp. Chem. and phys. of Radiation Dosimetry*, Maryland, 1950.

(37) Dole (M.) et Keeling (G.D.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1953), **75,** 6082.

(38) Dole (M.), Keeling (C.D.) et Rose (D.G.). — *Chem. Eng. News* (1954), **32,** 1342.

(39) Dole (M.), Keeling (C.D.) et Rose (D.G.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76,** 4304.

(40) Forsith (P.F.), Weber (E.N.) et Schuler (R.H.). — *J. Chem. Phys.* (1954), **22,** 66.

(41) Fowles (J.F.) et Farmer (F.T.). — *Nature* (1954), **174,** 800.

(42) Gehmann (S.D.) et Hobbs (L.M.). — *Rubber World* (1954), **130,** 643.

(43) Lawton (E.J.), Bueche (A.M.) et Balwit (J.S.). — *Nature* (1953), **172,** 76.

(44) Lawton (E.J.), Zemany (P.D.) et Balwit (J.S.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76,** 3437

(45) Lawton (E.J.), Balwit (J.S.) et Bueche (A.M.). — *Ind. Eng. Chem.* (1954), **46,** 1703.

(46) Lazo (R.M.), Dewhurst (H.A.) et Burton (M.). — *J. Chem. Phys.* (1954), **22,** 1370.

(47) Lea (D.E.). — « Actions of radiations on Living Cells », Cambridge (1946), p. 8.

(48) Little (K.). — *Nature* (1952), **170,** 1075.

(49) Little (K.). — *Nature* (1954), **173,** 680.

(50) Magat (M.). — *Congrès de la Fondation Donegani*, Rome (déc. 1953).

(51) Mayburg (S.) et Lawrence (W.L.). — *J. Appl. Phys.* (1952), **23,** 1006.

(52) Niclause (M.), Combe (A.) et Letort (M.). — *J. Chim. Phys.* (1952), **49,** 506.

(53) Price (E.P.), Bellamy (W.D.) et Lawton (E.J.). — *J. Phys. Chem.* (1954), **58,** 821.

(54) Roedel (M .J.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1953), **75,** 6110.

(55) Ryan (J.W.). — *Nucleonics* (1953), **11,** n° 8, 13.

(56) Ryan (J.W.). — *Modern Plastics* (1953), **30,** n° 10, 152.

(57) Ryan (J.W.). — *Modern Plastics* (1954), **31,** n° 8, 148.

(58) Saeman (J.F.), Millett (M.A.) et Lawton (E.J.). — *Ind. Eng. Chem.* (1952), **44,** 2848.

(59) Schuler (R.H.) et Hamill (W.H.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74,** 6171.

(60) Sisman (O.) et Bopp (C.D.). — *O.R.N.L.*-928, (1951).

(61) Todd (A.). — *Nature* (1954), **174,** 613.

(62) Winogradoff (N.N.). — *Nature* (1950), **165,** 72.

(63) Winogradoff (N.N.). — *Nature* (1950), **165,** 123.

SPECTRE D'ABSORPTION ET COURBE DE THERMOLUMINESCENCE DU QUARTZ FONDU IRRADIÉ PAR LES RAYONS X ou γ

par Mlle M. LAUTOUT
(Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, Paris)

Manuscrit reçu le 15-1-55

SOMMAIRE

Le spectre d'absorption du quartz fondu, irradié par les rayons X ou γ, présente cinq bandes situées respectivement à : 5.500, 3.700, 3.000, 2.600, 2.200 Å. On a tenté de relier ces bandes aux maximum d'émission de la courbe de thermoluminescence.

1. Etude du spectre d'absorption.

Il est naturel de songer que les excitations, dont les effets ont été étudiés dans un précédent article (1), peuvent être reliées à des modifications spectrales.

Afin de préciser autant que possible la nature de ces modifications, il est important de connaître l'évolution du spectre d'absorption du quartz corrélativement à l'action des rayons X.

Nous nous sommes servis pour cette étude d'un spectrophotomètre Unicam à optique de quartz, utilisable dans un domaine de longueurs d'ondes allant de 2.000 à 10.000 Å.

La précision de cet appareil atteint 2 ‰. La précision de nos mesures était cependant limitée par les fluctuations de l'absorption de la silice, non irradiée, suivant les plages du disque examinées. Ces variations peuvent atteindre 10 % dans la région des courtes longueurs d'ondes. Pour éliminer ces causes d'erreur, nous nous sommes efforcés de replacer toujours l'échantillon dans la même position par rapport au faisceau lumineux du spectrophotomètre.

La courbe d'absorption de la silice vierge est représentée en pointillé à la partie inférieure de la figure 1. Nos résultats pour le coefficient d'absorption de la silice irradiée ont été corrigés pour cette absorption.

Immédiatement après la cessation de l'excitation par les rayons X, c'est-à-dire pendant que le quartz est encore très phosphorescent, la courbe d'absorption présente trois maxima apparents, situés respectivement à :

2.400, 3.000 et 5.500 Å

Au fur et à mesure que la phosphorescence décroît, le maximum situé à 2.400 Å, augmente et se déplace en même temps vers 2.200 Å. Cette déformation du spectre dans le domaine des courtes longueurs d'onde s'effectue pendant un laps de temps égal à la durée du premier mouvement du déclin de la phosphorescence. Si l'on étudie la diminution de la transmission à 2.200 Å en fonction du temps, on trouve qu'elle suit une loi identique à celle trouvée pour le début du déclin de la luminescence. On peut donc supposer qu'immédiatement après la fin de l'irradiation, le quartz émet de la lumière de

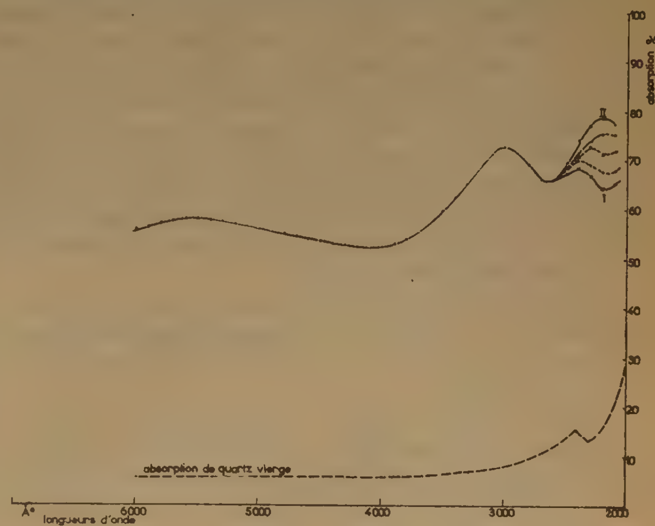


Fig. 1.
Spectre d'absorption du quartz irradié par les rayons x (500.000 r).
Courbe 1 : Spectre mesuré aussitôt la fin de l'excitation.
Courbe II : Spectre stable obtenu 20 minutes après la fin de l'irradiation.

longueur d'onde voisine de 2.200 Å. L'étude du spectre d'émission nous a permis de voir se former l'amorce d'une bande dans ce domaine, mais la sensibilité de nos compteurs pour ces longueurs d'ondes en rend la mesure impossible. Dainton et

Rowbottom [2] ont aussi observé une augmentation de la transmission du quartz pendant qu'il est phosphorescent, et ont utilisé ce phénomène pour déterminer la courbe de déclin de la luminescence. Ce procédé nous paraît hasardeux pour deux raisons :

1. En plaçant le quartz phosphorescent devant la cellule sensible du spectrophotomètre, nous n'avons enregistré aucune émission (il se peut toutefois que nous ayons perdu trop d'intensité, dans l'impossibilité où nous étions de mettre le disque tout contre la cellule).

Il faut cependant noter que l'intensité de la phosphorescence est en valeur absolue très faible. Nous sommes arrivés, dans ce travail, à la détecter grâce à l'utilisation de compte-photons très sensibles, réagissant à des rayonnements de quelques mille photons par cm^2. Or, on utilise dans les mesures d'absorption dont il est question, une cellule photoélectrique. Bien que la sensibilité de cette cellule ne soit pas précisée, il est connu que ces appareils réagissent généralement à des rayonnements de quelques 10^5 à 10^6 photons.

2. Nous avons vu lors de l'étude du spectre d'émission [3] que le quartz émet à partir de 2.600 Å et que l'émission est considérable à partir de 3.000 Å ; or, le maximum d'absorption situé à 3.000 Å garde une forme et une hauteur constante, que le quartz soit encore phosphorescent ou non. Il en est de même pour le maximum situé à 5.500 Å.

Quoiqu'il en soit, le spectre d'absorption reste stable, pratiquement indéfiniment, lorsque le maximum, situé à 2.200 Å, a atteint sa forme définitive, ce qui est réalisé, nous l'avons vu plus haut au bout d'un temps égal à la durée de la première partie de la phosphorescence (fig. 1).

Nous appellerons $B_{2\cdot200}$, $B_{3\cdot000}$ $B_{5\cdot500}$ les bandes d'absorption créées dans le quartz par les rayons X ou γ et $C_{2\cdot200}$, $C_{3\cdot000}$, $C_{5\cdot500}$ les centres absorbants correspondants.

Dans tous les cas que l'on a pu observer, les spectres d'absorption présentent la même allure, les bandes se renforçant seulement en conservant leur place quand on augmente la dose des rayons X appliqués, ou leur pouvoir de pénétration.

M. Nikitine, de la Faculté de Strasbourg, a bien voulu se charger de faire des photographies du spectre du quartz coloré, en le plaçant dans l'azote liquide.

Sur le cliché, on ne remarque pas l'apparition de bandes plus étroites et la couleur de l'échantillon ne change pas d'une façon appréciable quand on le place dans l'azote liquide.

L'étude du spectre d'absorption après action du proche ultra-violet (jusqu'à 3.200 Å) a été entrepris en utilisant une lampe à vapeur de mercure Philips Hilora, à fenêtre de verre.

A la suite d'une irradiation prolongée (plusieurs jours), on observe une modification importante du spectre (fig. 2).

$B_{3\cdot000}$ diminue fortement d'intensité ; $B_{5\cdot500}$ décroît également, mais sensiblement moins que $B_{3\cdot000}$. Le comportement de $B_{2\cdot200}$ est difficile à établir vu la faible précision des mesures dans ce domaine. Dans certains cas, elle paraît croître légèrement, dans d'autres diminuer d'intensité, dans d'autres enfin, elle n'est pas influencée. On a ensuite cherché à voir si $B_{2\cdot200}$ pouvait être blanchie par irradiation dans son domaine de fréquences. On s'est servi pour cela d'une lampe à vapeur de mercure à optique de quartz. Au bout de plusieurs heures

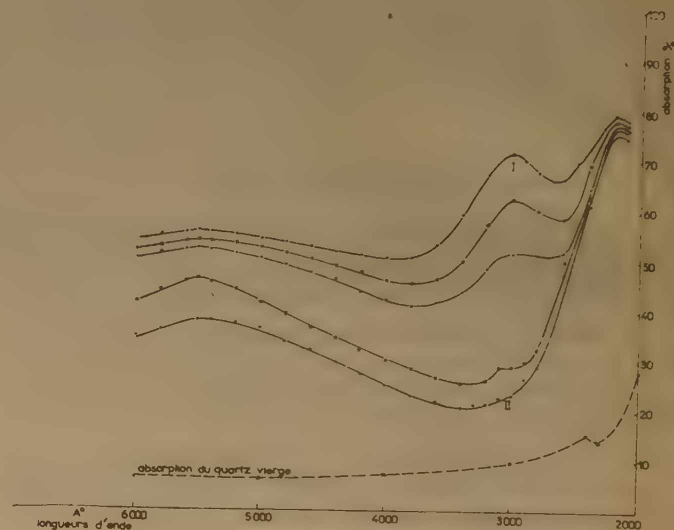


Fig. 2.

Evolution du spectre d'absorption sous l'influence de l'ultra violet proche
I) spectre initial (500 000 r)
II) Spectre obtenu au bout de 48 heures d'irradiation par l'ultra-violet

d'illumination, on remarque un affaiblissement notable de $B_{2\cdot200}$ en même temps que l'apparition d'un léger maximum à 2.500 Å, révélant la présence d'une nouvelle bande. $B_{3\cdot000}$ et $B_{5\cdot500}$ diminuent d'intensité, mais l'affaiblissement de $B_{5\cdot500}$ est plus prononcée que lorsque $B_{3\cdot000}$ seule disparaît. Si l'on poursuit l'irradiation, l'ensemble du spectre diminue d'intensité, cependant $B_{2\cdot200}$ décroît plus lentement que les autres bandes et il en reste encore une partie importante quand celles-ci ont disparu (fig. 3).

La forme du spectre d'absorption est, d'autre part, très influencée par les traitements thermiques que l'on fait subir au quartz.

A partir de 250° C, on observe un affaiblissement de $B_{3\cdot000}$ et $B_{5\cdot500}$, $B_{2\cdot200}$ n'étant pratiquement pas influencée.

Si l'on maintient l'échantillon à la température constante de 300° C, $B_{3\cdot000}$ disparaît au bout de 1 heure et demie environ. Il reste encore une partie importante de $B_{5\cdot500}$ qui disparaît pour un réchauffage de 10 heures à cette température.

Par contre, la même expérience faite à 350° C conduit à la disparition de $B_{3\cdot000}$ au bout d'environ 10 minutes et de $B_{5\cdot500}$ au bout de quatre heures. $B_{2\cdot200}$ reste inchangée ou augmente.

Mêmes phénomènes plus rapides à 400° C : $B_{2\cdot200}$ restant pratiquement toujours intacte, tandis qu'après 1/4 d'heure, $B_{3\cdot000}$ et $B_{5\cdot500}$ ont disparu.

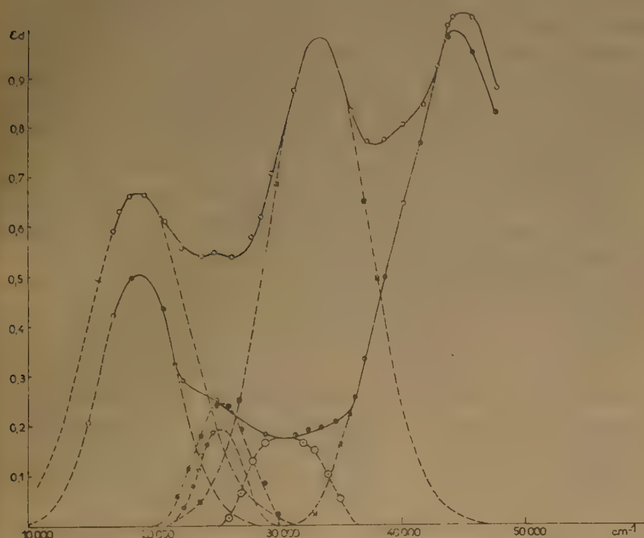


Fig. 3.

Il faut chauffer au-dessus de 500° C pour enregistrer un affaiblissement notable de $B_{2\cdot200}$ (fig. 4).

Ces mesures sont entachées d'erreur par le fait que la plaque de quartz n'était pas maintenue continuellement à la température constante choisie pendant toute la durée de l'expérience, puisqu'il fallair la sortir du four pour effectuer les mesures au spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont cependant très reproductibles. D'autres expérimentateurs ([4]), ont fait des mesures analogues pour le cas du quartz fondu irradié à la pile atomique ; ils ont observé la disparition de $B_{3\cdot000}$ et $B_{5\cdot500}$ dès 207° C (ils ne précisent pas la durée du réchauffage à cette température) et une augmentation de $B_{2\cdot200}$ corrélativement à l'épuisement de $B_{5\cdot500}$; dans le cas de l'excitation par les rayons X, nous n'avons observé ce dernier phénomène que dans un cas sur trois environ.

2. Décomposition du spectre d'absorption.

Si l'on se contente de regarder le spectre expérimental, on a l'impression d'avoir un spectre présentant trois maxima d'absorption. Pour déterminer la position exacte de ces maxima, on a tenté la décomposition du spectre en courbes de Gauss, en partant de $B_{5\cdot500}$ dont le côté basses fréquences ne semble pas comporter de contribution due à une autre bande. On a, en effet, constaté, en se servant du test de Henry, que ce côté de la courbe coïncidait avec une courbe de Gauss théorique. En procédant de proche en proche, on a constaté la présence de quatre bandes d'absorption au lieu de trois, la quatrième située à 3.700 Å étant beaucoup plus faible que ses deux voisines et, par conséquent, masquée par elles dans le spectre expérimental.

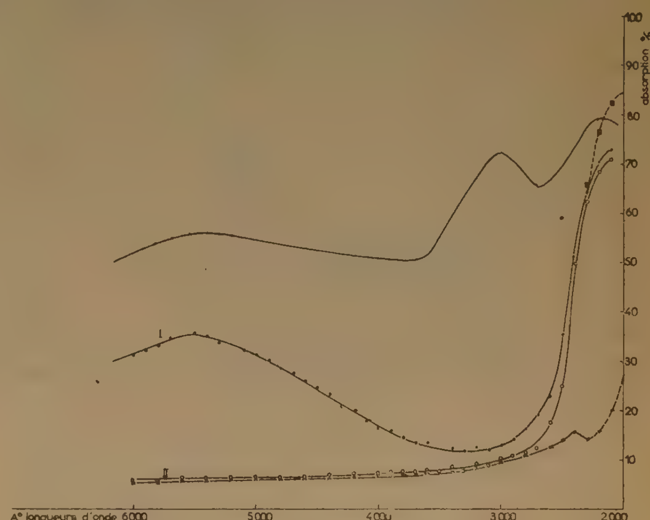


Fig. 4.

Variation du spectre d'absorption avec la température.
Courbe I : chauffage pendant 1 h. 30 à 300° C ou pendant 15 minutes à 350° C.
Courbe II : chauffage pendant 10 heures à 300° C, ou 4 heures à 350° C, ou 1/4 d'heure à 400° C.

Vu l'incertitude inhérente à de telles décompositions, on les a répétées sur plusieurs spectres expérimentaux et la position des différentes bandes ne diffère que de quelques centaines de cm^{-1} d'un spectre à l'autre (fig. 3).

La nouvelle bande peut être mise en évidence d'une manière plus claire sur les spectres de plaques de quartz soumises à l'action de l'ultra-violet ou de la chaleur, qui comme nous l'avons déjà dit, diminue fortement l'intensité de $B_{3\cdot000}$.

La décomposition du spectre dans le cas d'irradiation par l'ultra-violet lointain révèle de plus l'existence d'une cinquième bande dont le maximum se situe à 2.600 Å environ (fig. 5).

Remarque : les mesures des spectres d'absorption ont été faites avec un spectrophotomètre UNICAM dont la précision au voisinage de 2.100 Å n'est pas très satisfaisante. Néanmoins, certains des spectres indiquent l'existence de bandes d'absorption de longueurs d'onde plus courtes.

En se servant de la formule de SMAKULA entre le nombre de centres actifs, l'absorption maximum et

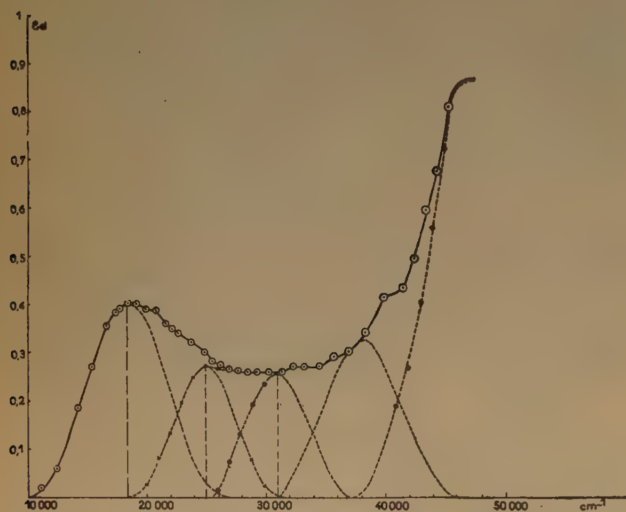


Fig. 5.
Spectre après 12 heures d'irradiation par l'ultra-violet lointain.

la demi-largeur des bandes on a pu déterminer le nombre de centres absorbants correspondants à chaque bande ainsi que sa variation sous l'effet de la chaleur ou de la lumière.

La formule de SMAKULA s'écrit :

$$n_0 f = 1{,}31 \ . \ 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m W$$

n_0 = nombre de centres actifs, n' = indice de réfraction, α_m = absorption au sommet en cm^{-1}, W = demi-largeur en eV. Avec les constantes de la silice, on a (4) :

$$n_0 f = 10^{16} \alpha_m \quad W$$

f est un peu inférieur à 1 car les électrons piégés ou les trous positifs perdent un peu de « force optique » par interaction avec les couches complètes des atomes environnants (4). On l'a posé égal à 0,8 comme dans le cas des chlorures alcalins.

L'épaisseur de la plaque utilisée était de 0,15 cm. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant où l'on donne la position exacte des bandes en cm^{-1}, la largeur des bandes en électrons-volts et le nombre de centres d'absorption que l'on en déduit.

I. SPECTRE PRODUIT PAR LES RAYONS X.

Bandes	α m	W (cm^{-1})	W (e.V.)	n_0
19.000	6,8	8.000	0,985	8.10^{16}
25.000	3,7	5.400	0,665	3.10^{16}
33.300	7,3	10.400	1,280	11.10^{16}
45.200	9,7	8.200	1,01	12.10^{16}

II. SPECTRE APRÈS ACTION DU PROCHE U.V.

Bandes	α m	W(cm^{-1})	W (e.V.)	n_0	Definit.
19.000	3,3	7.800	0,96	4.10^{16}	4.10^{16}
25.000	1,37	6.400	0,79	$1{,}3.10^{16}$	2.10^{13}
32.000	1,36	6.000	0,74	$1{,}3.10^{16}$	10.10^{16}
44.600	6,67	10.800	1,33	11.10^{16}	1.10^{16}

III. APRÈS ACTION DE L'ULTRA-VIOLET LOINTAIN.

a) 12 *heures d'irradiation.*

Bandes	αm	W (cm^{-1})	W (e.V.)	n_0
18.400	2,66	8.000	0,99	$3{,}3.10^{16}$
25.000	1,8	6.000	0,74	$1{,}66.10^{16}$
31.000	1,73	6.400	0,79	$1{,}70.10^{16}$
38.500	2,2	7.400	0,91	$2{,}5.10^{16}$
45.200	5,65	7.400	0,91	$6{,}4.10^{16}$

b) 30 *heures d'irradiation.*

Bandes	α_m	W(cm^{-1})	W (e.V.)	n_0	Definit.
18.400	0,9	7.200	0,90	1.10^{16}	$2{,}3.10^{16}$
25.000	0,53	4.800	0,59	$0{,}4.10^{16}$	$1{,}3.10^{16}$
31.000	0,74	7.200	0,90	$0{,}84.10^{16}$	$0{,}86.10^{16}$
38.500	1,34	7.200	0,90	$1{,}51.10^{16}$	2.10^{13}
45.200	4,18	7.800	0,96	5.10^{16}	$1{,}4.10^{16}$

IV. APRÈS ACTION DE LA CHALEUR.

a) 1 *heure* 30 *à* 300° *C ou* 15 *minutes à* 350° *C.*

Bandes	α m	W(cm^{-1})	W (e.V.)	n_0	Definit.
18.200	2,2	7.200	0,90	$2{,}5.10^{16}$	$5{,}5.10^{16}$
25.000	0,6	4.000	0,49	$0{,}3.10^{16}$	$3 \ .10^{16}$
33.000	0,3	4.000	0,49		$2 \ .10^{16}$
44.200	5,2	8.400	1,03	$7 \ .10^{16}$	$5 \ .10^{16}$

b) 10 *heures à* 300° *C ou* 4 *heures à* 350° *C ou* 1/4 *d'heure à* 400° *C.*

Bandes	α *m*	W(cm⁻¹)	W (e.V.)	n_0	Definit.
44.000	4,8	8.200	1,01	6.10^{16}	6.10^{16}

3. Etude de la luminescence du quartz lorsque la température s'élève à une vitesse constante.

Pour ces expériences de thermoluminescence, nous avons fait construire un four à vitesse de chauffe constante.

La vitesse de chauffe du four était « programmée ». Le principe de la régulation était le suivant : la tension d'un thermo-couple, encastré dans une encoche faite dans la plaque de quartz, était opposée à la tension prélevée sur une source de tension fixe par l'intermédiaire d'un potentiomètre dont le curseur se déplaçait au cours du temps. En pratique, la résistance de valeur voulue était placée sur le bord du cadran d'un réveil dont l'aiguille des minutes portait le curseur. La différence des deux tensions était « hachée » 180 fois par seconde et, après amplification, agissait sur un relai qui coupait le courant de chauffage du four, chaque fois que sa température dépassait la valeur imposée. L'inertie du four était suffisamment faible pour que l'écart entre le programme et la température réelle ne dépasse jamais 2/10 de degré centigrade au-dessous de 600° C, pour la vitesse de chauffe la plus lente (1° par minute). L'écart était évidemment plus grand, de l'ordre de 1°, pour les vitesses de chauffe de l'ordre de 10° par minute.

Le four était réglé à la vitesse de chauffe de 4° C par minute. L'intensité de la lumière émise était enregistrée toutes les demi-minutes.

L'intensité de la phosphorescence, à certaines températures, dépassant de beaucoup l'intensité maximum pour laquelle la réponse du compteur cesse d'être linéaire, un filtre constitué de grilles métalliques noircies, atténuait dans un rapport connu l'intensité de la lumière émise.

D'autre part, l'émission propre des résistances du four était mesurée avant chaque expérience.

La courbe de thermoluminescence de la figure 6 a été construite en portant en ordonnées l'intensité réelle de la phosphorescence (c'est-à-dire l'intensité enregistrée au compteur, multipliée par l'inverse du facteur de réduction du filtre et diminuée de l'émission des résistances). En abscisses, on a porté la température de l'échantillon de quartz en degrés centigrades.

Cette courbe présente un maximum aux environs de 40° C, un maximum très peu accusé aux environs de 190° puis un maximum très élevé à 660° C.

Toutefois, il est important de noter que le tracé de la courbe est le résultat de plusieurs expériences car, par suite de la fragilité du four, il nous a été impossible de le faire marcher sans interruption pour obtnir la courbe complète en une seule fois.

La décomposition en courbes de Gauss, représentée sur la figure 6 nous a été inspirée par la forme du spectre d'absorption et surtout par ses variations sous l'effet de la température ou de l'ultra-violet. Elle rend assez bien compte de la forme expérimentale de la courbe de thermoluminescence. Remarquons cependant que le rapprochement avec le spectre d'absorption n'est valable que si les centres responsables des bandes d'absorption disparaissent en émettant des radiations dans le domaine de sensibilité spectrale du photo-compteur, c'est-à-dire entre 2.200 et 3.300 Å, ce qui est loin d'être sûr.

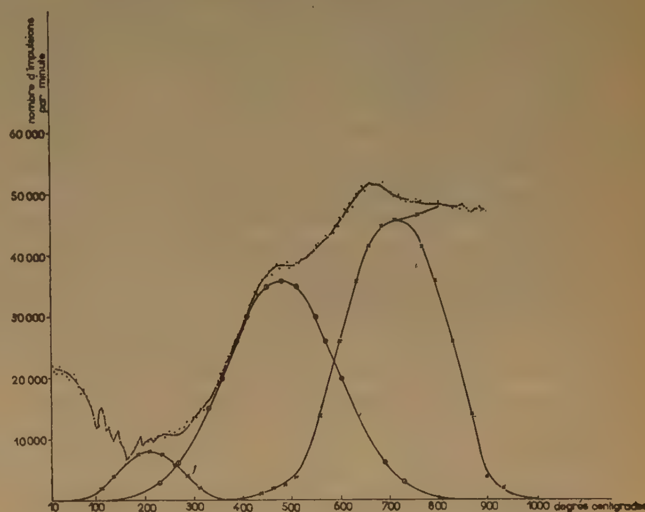


Fig. 6. Courbe de thermoluminescence, vitesse de chauffage = 4° C par minute.

4. Etude théorique des courbes de thermoluminescence

La phosphorescence du quartz est la somme des émissions séparées dues à chaque espèce de pièges. La forme de la courbe de déclin et ses variations avec la température dépendent alors de la distribution des profondeurs des pièges. L'étude des courbes de thermoluminescence nous fournit une méthode de détermination de la répartition des énergies correspondant aux différents pièges. En effet, les pièges d'une profondeur donnée disparaissent à une température donnée avec émission de lumière. Il y a correspondance entre les courbes de déclin à température constante et les courbes de

thermoluminescence : par exemple, ce sont les pièges profonds qui donnent naissance à la phosphorescence quand le corps est maintenu à une température constante élevée et ce sont eux d'autre part qui contribuent à la formation des maxima de la courbe de thermoluminescence du côté des hautes températures.

On va rappeler brièvement comment on établit la représentation mathématique des courbes de thermoluminescence ([6], [7]).

Soit N le nombre d'électrons piégés au temps t ; leur vitesse de libération est :

$$dN/dt = -pN = s\,N\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (3)$$

On supposera d'abord que tous les pièges ont la même profondeur et que l'électron libéré va se combiner directement à un centre V, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de repiégeage.

L'intensité de luminescence I est alors proportionnelle à la vitesse d'apport des électrons aux centres luminescents :

$$I = C\,dN/dt = -C\,N\,s\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (4)$$

De (3), on tire :

$$dN/N = -s\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dt \qquad (5)$$

Si β est la vitesse de chauffe :

$$dT = \beta\,dt$$

En intégrant (5), il vient :

$$\mathrm{Log}\;N/N_0 = -\frac{1}{\beta}\int_0^T s\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT$$

d'où :

$$N = N_0\,\exp\left[-\frac{1}{\beta}\int_0^T s\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT\right]$$

par conséquent :

$$I = C.\,N_0.\,\exp\left[-\frac{1}{\beta}\int_0^T s\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT\right]$$

$$s\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (6)$$

C'est l'équation de la courbe de thermoluminescence. Le maximum de la courbe expérimentale se produit à une température T_G, telle que :

$$s\,.\,\exp\left(\frac{-E}{RT_G\,[1 + f(s,\,\beta)]}\right) = 1 \qquad (7)$$

$f(s,\,\beta)$ étant toujours petit par rapport à 1 [Randall ([7])]. De (7), on tire :

$$E = T_G\,(1 + f(s,\,\beta))\,R\,\mathrm{Log}\,s \qquad (8)$$

E est donc proportionnel à T_G et connaissant T_G, il est possible de déterminer l'énergie d'activation.

D'autre part, le temps moyen τ que passe l'électron dans un piège étant l'inverse de sa probabilité de sortie, on a :

$$\tau = 1/p = s^{-1}\,e^{E/RT}$$

d'où :

$$\mathrm{Log}\,\tau = E/RT - \mathrm{Log}\,s$$

en combinant cette équation avec l'équation (8), on obtient :

$$\mathrm{Log}\,\tau = \mathrm{Log}\,s\,\frac{T_G\,(1 + f\,(s,\,\beta)) - T}{T} \qquad (9)$$

On relie ainsi la période du déclin de la phosphorescence à la température T et la température du maximum de la courbe de thermoluminescence.

En réalité, l'équation (9) est seulement une approximation, car on a supposé que chaque partie de la courbe de thermoluminescence correspondait à une seule valeur de E. En fait, la courbe de thermoluminescence résulte de la superposition de plusieurs pics, correspondant chacun à une valeur déterminée de E. Pendant la phosphorescence, chaque maximum de la courbe de thermoluminescence correspond à une série de périodes de décroissance dont la moyenne est fournie par l'équation (9). Randall et Wilkins ont montré que cette approximation est justifiée ([7]).

Les équations (8) et (9) montrent que pour obtenir E et τ en fonction de T_G, il faut déterminer les valeurs de s et $f(s,\,\beta)$. Randall et Wilkins ([7]) proposent une méthode très complexe pour cette détermination. Dans le cas du quartz, elle est difficilement applicable, les différents maxima de la courbe de thermoluminescence n'étant pas suffisamment séparés. On va donc admettre en première approximation que le terme $f(s,\,\beta)$ étant petit par rapport à l'unité, peut être négligé. Quant à s, il sera supposé égal à 10^{11}. C'est en effet un nombre voisin de la fréquence fondamentale de vibration qui intervient dans les expressions théoriques de la chaleur spécifique, mais un peu inférieur en raison de la perturbation apportée dans le réseau par le centre [Mott et Gurney ([8])].

Les équations (8) et (9) prennent alors les formes simplifiées :

$$E = T_G\,.R.\mathrm{Log}\,s \qquad (10)$$

et :

$$\log\tau = \mathrm{Log}\,s\,\frac{T_G - T}{T} \qquad (11)$$

Elles fourniront seulement des valeurs approchées de E et τ. En remplaçant dans la formule (10) s et R par leur valeur, on obtient :

$$E = 2{,}303\,.\,11\,.\,2\,.\,T_G$$

ou :

$$E \;\#\; 51\,.\,T_G \qquad (12)$$

Si l'on observe la courbe de thermoluminescence du quartz, la portion comprise entre 300 et 500° C suggère l'existence d'une courbe de Gauss (fig. 6).

Les points de cette portion de courbe situés entre 320 et 420° C coïncident effectivement avec ceux d'une courbe de Gauss théorique dont le maximum se situe à 480° C.

Une fois cette courbe construite, on en déduit par soustraction de la courbe expérimentale deux autres courbes de Gauss dont les maxima se situent respectivement à 215 et 715° C.

On a ainsi mis en évidence trois bandes qui seront désignées par la suite par A_1, A_2 et A_3 dont les maxima se situent à :

T_1 = 215° C ou 488° K
T_2 = 480° C ou 753° K
T_3 = 715° C ou 988° K

La formule (12) permet alors de calculer l'énergie des pièges responsables de ces bandes :

Pour A_1 : $E_1 = 51.\ 488 = 25$ Kcal.
Pour A_2 : $E_2 = 51.\ 753 = 38{,}4$ Kcal.
Pour A_3 : $E_3 = 51.\ 988 = 50{,}4$ Kcal.

Les vies moyennes des pièges seront données à diverses températures par la formule (11) :

A 20° C :

$$\text{Log } \tau_1 = \text{Log } 10^{11} \frac{488 - 293}{293}$$

D'où :

$\tau_1 = 4.10^6$ secondes (environ 1.000 heures)

D'une manière analogue, on trouve :

$$\tau_2 = 3.10^{16} \text{ sec.}$$

et :

$$\tau_3 = 4.10^{28} \text{ sec.}$$

Etant donné qu'un an correspond à environ 3.10^7 secondes, on voit que les vies moyennes des pièges correspondant à A_2 et A_3 sont pratiquement infinies à la température ordinaire.

A 200° C, τ_1 devient très petit, tandis que τ_2 et τ_3 sont encore importants.

La phosphorescence du quartz a été étudiée à quelques températures constantes, supérieures à 200° C, en particulier à 300, 350 et 400° C. Il est donc intéressant de calculer la vie moyenne à ces températures des pièges produisant les bandes A_2 et A_3 de la courbe de thermoluminescence.

On trouve que :

A 300° C τ_2 = 2.580 sec. soit environ 45 minutes
τ_3 = 8.10^8 sec.
A 350° C τ_2 = 160 sec. = 2,66 minutes
τ_3 = 24.10^5 sec.
A 400° C τ_2 = 16 sec.
τ_3 = 2.10^6 sec.
A 500° C τ_3 = 934 sec. # 15 minutes.

La décroissance de la phosphorescence est pratiquement instantanée à 400° C, correspondant par conséquent à une vie moyenne de quelques secondes pour les centres luminescents. Ceux-ci appartiendraient donc à la bande A_2 de la courbe de thermoluminescence, les centres plus profonds n'étant pas encore touchés à cette température.

La courbe de déclin à 350° C présente, dans sa première partie, une période de décroissance d'environ 3 minutes qui correspond à la vie moyenne dans les pièges responsables de A_2.

La période de la courbe de déclin à 300° C est trop courte pour correspondre seulement aux électrons dont la libération engendre A_2 ; les électrons responsables de A_1 doivent également intervenir dans le déclin à cette température.

5. Relation entre le spectre d'absorption et la courbe de thermoluminescence.

Dans le cas de la courbe de thermoluminescence les bandes d'émission sont dues uniquement aux électrons piégés, tandis que dans le cas de la courbe d'absorption, les bandes sont produites aussi bien par les électrons piégés que par les trous positifs.

S'il est possible d'établir des relations entre certaines bandes de ces deux courbes, cela nous permettra de déterminer quelles bandes d'absorption sont dues aux centres F. Mais ceci suppose évidemment que les centres F disparaissent en émettant de la lumière dans le domaine de sensibilité de nos cellules (de 2.200 à 3.200 Å).

Comme on vient de le dire, si l'on maintient l'échantillon de quartz à la température constante de 300° C, $B_{3.000}$ disparaît presque totalement au bout de une heure et demie environ, alors qu'à 350° C, dix minutes suffisent à produire le même effet. Or, le calcul a montré que la vie moyenne des centres responsables de la bande A_2 de la courbe de thermoluminescence est de 45 minutes à 300° C et de 3 minutes environ à 350° C. Il faut donc chauffer 2 heures à 300° C et 9 minutes à 350° C (trois périodes de déclin) pour faire disparaître la majorité de ces centres.

Ces durées concordent donc assez bien avec les temps de chauffage nécessaires à la disparition de $B_{3.000}$ aux mêmes températures. Enfin, l'énergie thermique d'activation a été trouvée égale à 38,4 Kcal pour A_2 tandis que l'on sait, d'autre part, que $B_{3.000}$ est vidée par un rayonnement de longueur d'onde égal à l'une quelconque des longueurs d'onde de son domaine de fréquences. $B_{3.000}$ commence vers 20.000 cm^{-1}, ce qui correspond à une énergie d'activation optique de : E_{opt} # 62 Kcal.

L'énergie thermique de dissociation d'un centre colorant a généralement une valeur voisine de la moitié de l'énergie correspondant à la longueur d'onde de la lumière absorbée [Mott et Gurney (8)]. Dans le cas du quartz, le rapport $E_{th}/E_{opt} \# 0,6$. Les résultats précédents permettent donc d'attribuer $B_{3.000}$ à des centres F.

De même, lorsque l'on fait disparaître optiquement $B_{2.200}$ et $B_{2.600}$, une énergie de 90 Kcal est nécessaire pour la première et de 80 Kcal, pour la seconde. Or, on a vu que l'énergie d'activation thermique correspondant à A_3 est de 50 Kcal, donc environ la moitié des précédentes. De plus, il faut chauffer au-dessus de 500° C pour obtenir un affaiblissement important de $B_{2.200}$ et la période de déclin des centres responsables de A_3 est à cette température de 15 minutes. Au-dessus de 700° C, $B_{2.200}$ disparaît complètement et le maximum d'émission de A_3 est à 715° C. Il est donc naturel de supposer que A_3 est engendrée par la disparition des centres absorbants de $B_{2.200}$ et $B_{2.600}$ qui seraient par suite des bandes F. Meyer et Guéron ont observé également la disparition optique de $B_{2.200}$ (4), mais ils la considèrent comme une bande V.

Quant à $B_{5.500}$ et $B_{3.700}$, elles se composent optiquement et thermiquement comme des bandes V. En effet, il est impossible de les faire disparaître en les irradiant dans leur domaine de fréquences et d'autre part, elles subsistent à des températures pour lesquelles elles auraient dû disparaître si elles étaient dues à des électrons piégés.

En admettant cette attribution des bandes d'absorption aux centres F et V, considérons le nombre de centres de chaque espèce disparu pendant 18 heures d'irradiation par ultra-violet lointain (tableau III). Ce cas nous paraît le plus intéressant car il fait apparaître la bande à 2.600 Å (38.500 cm^{-1}) que nous n'avons pas pu séparer nettement de la bande 45.200 dans les autres expériences.

Nombre de centres V disparus : $3,6.10^{16}$.

Nombre de centres F disparus : $4,3.10^{16}$.

La concordance est donc assez bonne surtout en tenant compte des approximations théoriques et de l'incertitude inévitable de la décomposition en courbes en cloche. En outre, une partie des électrons libérés des centres F peut être consommée par le repiégeage ou par des centres V, situés en dehors de notre domaine spectral.

Remarque : l'augmentation dans certains cas de $B_{2.200}$ sous l'influence du proche ultra-violet ou de la chaleur peut être l'indice d'un échange d'électrons entre $B_{3.000}$ et cette bande, $B_{3.000}$ jouant le rôle de bande F' (bande de recapture) par rapport à $B_{2.200}$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Lautout. — *Journ. Chim. Physique*, Février 1955.
(2) F. S. Dainton et J. Rowbottom. — *Trans. Faraday Soc.* (1954), 50.5, p. 480.
(3) M. Lautout. — *Journ. Chim. Phys.*, 2e article, thèse.
(4) Meyer et Guéron. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 204.
(5) Seitz. — *Rev. Mod. Physics*, 1946, **18**, 384.
(6) Garlick. — *Luminescent Materials* (O.U.P., Oxford, 1949).
(7) Randall et Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1945, **184**, 366.
(8) Mott et Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Crystals* (O.U.P., Oxford, 1948).

PHOTOSTIMULATION ET COLORATION DU QUARTZ FONDU IRRADIÉ PAR LES RAYONS X OU γ

par Mlle M. LAUTOUT
(Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, Paris)

Manuscrit reçu le 15-1-55

SOMMAIRE

Le quartz fondu, préalablement irradié par les rayons X ou γ, devient phosphorescent sous l'action d'un rayonnement visible ou ultra-violet.

Le rayonnement excitateur initial provoque, d'autre part, un changement de coloration du quartz qui apparaît strié de lignes foncées, affectant parfois l'aspect de tourbillons.

I. Photostimulation.

Au cours d'une série de mesures dont il a été rendu compte dans un article précédent (1), un phénomène particulier a perturbé les mesures. Il s'agit de l'action sur le quartz irradié par les rayons X ou γ de la lumière visible, c'est-à-dire de longueur d'onde très supérieure à celle du rayonnement excitateur initial. Cette action se traduit par une augmentation instantanée de l'intensité de la phosphorescence émise, ce qui perturbe la courbe de décroissance si l'on ne prend pas la précaution de travailler à l'abri de toute lumière.

De même, si l'on soumet un quartz irradié, mais dont la phosphorescence est éteinte, à un rayonnement visible, on observe également une renaissance de la luminescence ultra-violette et on peut tracer expérimentalement une nouvelle courbe de décroissance. Cette « réanimation » est réalisable même fort longtemps après l'extinction de toute luminescence et pratiquement, il n'a pas été possible de déterminer un laps de temps au bout duquel la « réanimation » fut irréalisable.

Cette induction de la phosphorescence par la lumière visible ne se produit que pour des disques de quartz préalablement irradiés aux rayons X ou γ, tous les essais effectués sur du quartz vierge ayant été infructueux. Ce fait met nettement en évidence que le phénomène de la réanimation est lié à l'excitation préalable par les rayons X ou γ.

Nous avons étudié en détail cette photo-stimulation et en particulier nous avons cherché à préciser le domaine spectral actif.

Pour cela, nous avons irradié un échantillon dont la phosphorescence était éteinte avec le rayonnement sortant d'un monochromateur, éclairé par un tube de Chalonge. On a pu ainsi noter que la réanimation se produit pour des longueurs d'ondes comprises entre 3.000 et 5.500 Å.

En ce qui concerne la courbe de décroissance de la phosphorescence de réanimation, elle présente la même allure que la courbe de décroissance de la luminescence primaire, engendrée par l'action des rayons X (fig. 1). On enregistre une décroissance très rapide au début, suivie d'un déclin plus lent. On vérifie, comme dans le cas de la phosphorescence primaire que ces deux processus suivent des lois cinétiques différentes, le premier ayant un ordre voisin de 8, et le second obéissant à une loi de premier ordre (fig. 2).

L'intensité initiale et la durée de la phosphorescence photostimulée sont cependant beaucoup plus faibles que les grandeurs correspondantes dans le cas de la luminescence primaire. Les constantes k du premier processus ne peuvent pas être comparées entre elles, les ordres étant différents.

Si l'on augmente progressivement la dose de rayons ultra-violets reçue par l'échantillon de quartz, l'intensité initiale de la phosphorescence « stimulée » croît, atteint un palier, puis décroît lentement, de telle sorte que pour une dose de lumière excitatrice suffisante, la réanimation devient impossible (fig. 3). La valeur de l'intensité correspondant au palier est, pour des conditions identiques d'excitation par l'ultra-violet, proportionnelle à la dose de rayons X ou γ reçue, comme le montrent les chiffres suivants :

500.000 R	correspondent	à	1.500	impulsions par minute.
250.000 R	correspondent	à	780	impulsions par minute.
100.000 R	correspondent	à	350	impulsions par minute.
50.000 R	correspondent	à	160	impulsions par minute.

Signalons incidemment que l'on pourrait imaginer un dosimètre à rayons X, basé sur cette remarque.

Lorsque la faculté de réanimation a disparu, il suffit de maintenir le disque de quartz, à l'obscurité, pendant quelques heures à la température ambiante, pour qu'il redevienne possible de la rendre phosphorescent par l'action de le lumière ultra-violette. Les centres luminescents, responsables de la réanimation se reforment donc peu à peu. C'est ainsi qu'il a été possible de réanimer le même disque de quartz, tous les jours, pendant plus de trois mois. Il recevait chaque jour la dose de rayons ultra-violets d'une lampe PHILIPS-PHILORA suffisante pour produire la luminescence maximum, correspondant par conséquent au début du palier de la figure 3. L'intensité de la phosphorescence lorsque le palier était atteint diminuait chaque jour.

La possibilité de réanimation disparaît d'autre part lorsque l'on chauffe le disque de quartz, pendant deux heures à 300° C. Dans ces conditions, la coloration visible produite dans l'échantillon par les rayons X n'est qu'affaiblie ; par contre, la bande d'absorption située vers 3.000 Å, a complètement disparu.

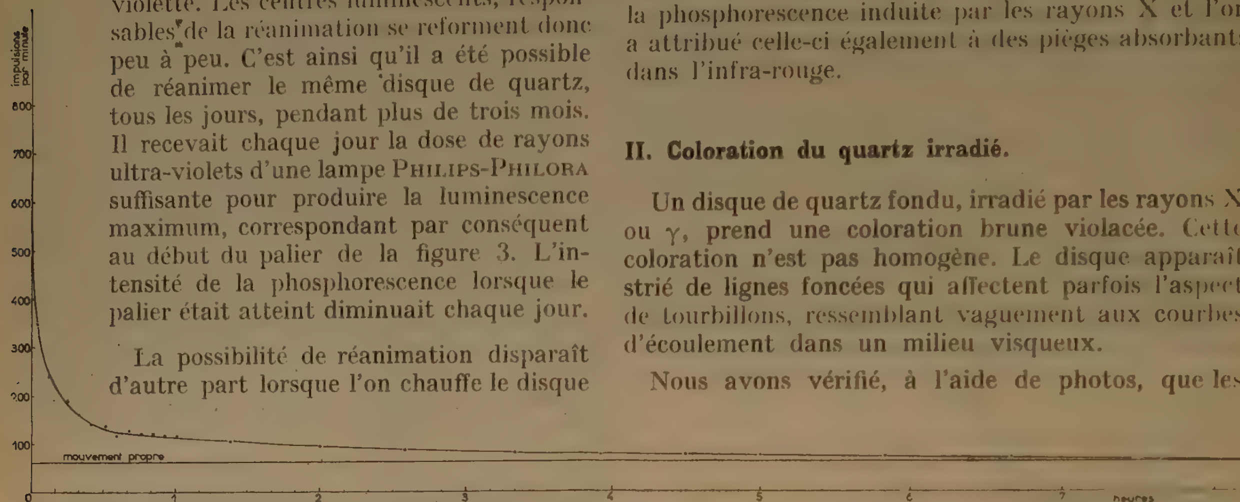


Fig. 1. — Décroissance de l'intensité de réanimation (Disque de quartz exposé 15 minutes à l'ultra-violet).

Tentative d'explication du phénomène de réanimation. — Si l'on irradie le quartz coloré par les rayons X à l'aide du proche ultra-violet, l'échantillon redevient phosphorescent et, d'autre part, la bande à 3.000 Å du spectre d'absorption disparait peu à peu.

Lorsque $B_{3\cdot000}$ a complètement disparu, il est impossible d'obtenir la phosphorescence de réanimation, mais si l'on maintient le quartz pendant deux mois, à l'obscurité et à température ordinaire, $B_{3\cdot000}$ se reforme avec une intensité voisine du tiers de son intensité primitive et l'échantillon redevient luminescent, sous l'action de l'ultra-violet.

L'intensité de $B_{5\cdot500}$ est affectée par la disparition de $B_{3\cdot000}$, mais elle ne varie pas lorsque cette dernière bande réapparaît.

On peut donc supposer qu'une partie des électrons, libérés par l'ultra-violet des centres F de $B_{3\cdot000}$, ne va pas se combiner directement aux centres V de $B_{5\cdot500}$. Elle retombe dans des pièges, nécessairement peu profonds, puisque l'agitation thermique seule suffit pour les vider. Les nouveaux centres F, centres de recapture ([2], [3]) absorbent probablement à des longueurs supérieures à 10.000 Å, car la décomposition du spectre après action de l'ultra-violet proche n'a révélé l'apparition d'aucune bande nouvelle entre 10.000 et 2.000 Å.

On a vu d'ailleurs que la phosphorescence de réanimation présente les mêmes caractéristiques que la phosphorescence induite par les rayons X et l'on a attribué celle-ci également à des pièges absorbants dans l'infra-rouge.

II. Coloration du quartz irradié.

Un disque de quartz fondu, irradié par les rayons X ou γ, prend une coloration brune violacée. Cette coloration n'est pas homogène. Le disque apparaît strié de lignes foncées qui affectent parfois l'aspect de tourbillons, ressemblant vaguement aux courbes d'écoulement dans un milieu visqueux.

Nous avons vérifié, à l'aide de photos, que les figures obtenues étaient caractéristiques du disque : une fois le disque décoloré à 400° C et reirradié, les taches apparaissaient aux mêmes endroits que la première fois et avaient la même forme, quelle que soit la source utilisée, rayons γ (1,2 et 1,5 Mev) ou rayons X de 30 ou 400 KV.

On peut penser que les figures observées correspondent soit à des lignes de tension internes, soit à des limites de formations microcristallines noyées

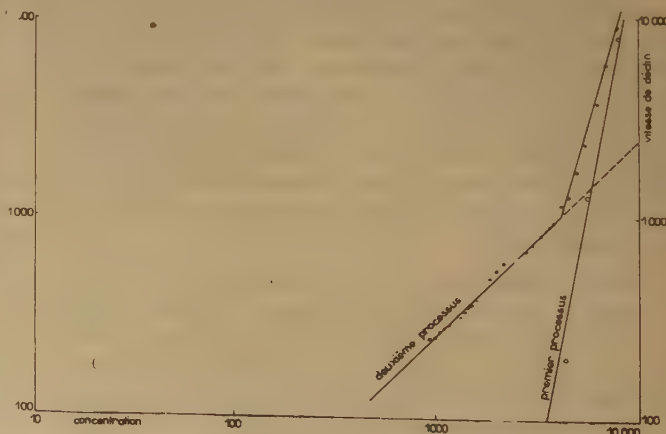


Fig. 2. — Cinétique de la réanimation.

dans la masse vitreuse, soit enfin à des « dislocations » de nature chimique, produites au moment où le quartz fondu coule encore avant de prendre en masse vitreuse.

La première hypothèse a été émise par SEITZ ([4]) qui suppose en effet que les tensions associées aux irrégularités augmentent l'intensité de coloration du quartz vitreux. Elle est aussi en accord avec les observations de LIETZ ([5]) qui n'observe une coloration du quartz cristallin par des rayons X qu'en le soumettant à une déformation mécanique. Nous avons examiné notre plaque au microscope polarisant et nous n'avons pu mettre en évidence aucune tension.

Il faut noter qu'une plaque de quartz chauffée à plus de 1.100° C et abandonnée ensuite jusqu'à ce cations, des atomes étrangers, etc... Or, dans notre cas, il s'agit d'une substance vitreuse, qui peut être décrite grossièrement comme un cristal perturbé dans tous ses points. On pourrait donc s'attendre *a priori* à ce que la coloration soit microscopiquement et macroscopiquement homogène. Or, ce n'est pas le cas. On est donc obligé de conclure que même dans un verre, il existe des régions macroscopiquement plus fortement perturbées que d'autres, ces régions correspondant, par exemple comme sur le cliché 1 à des lignes d'écoulement du quartz au moment de sa solidification. Il faut remarquer que vu dans un microscope polarisant, on n'observe aucune cristallinité, ni dans les domaines colorés, ni dans les domaines incolores.

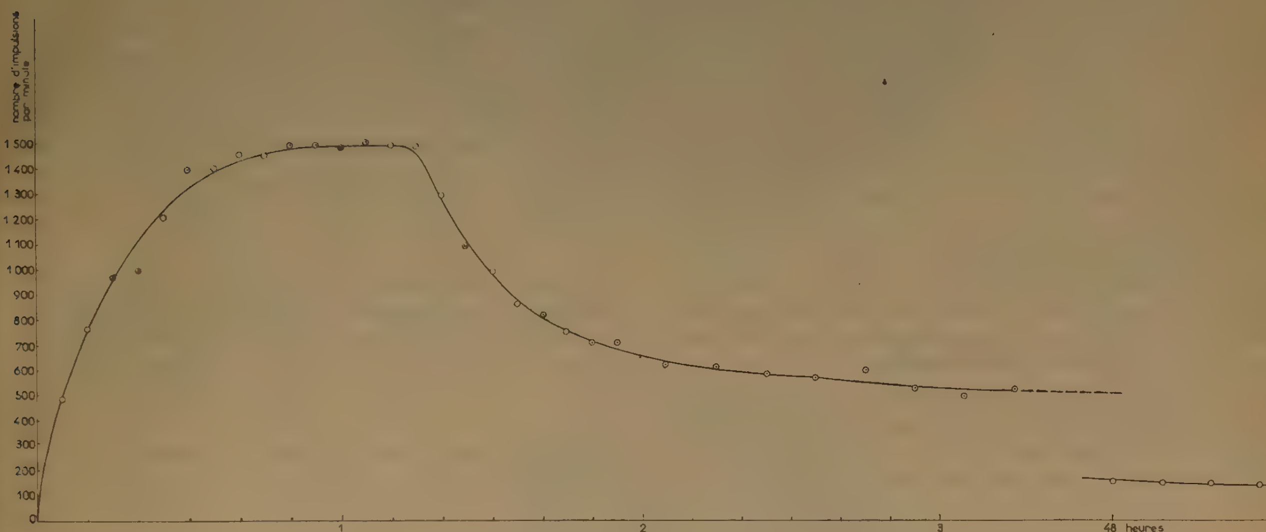


Fig. 3. — Réanimation en fonction de la durée d'irradiation par l'ultra-violet proche.

qu'elle ait repris la température ambiante, puis irradiée aux rayons X a encore donné une coloration violette non uniforme.

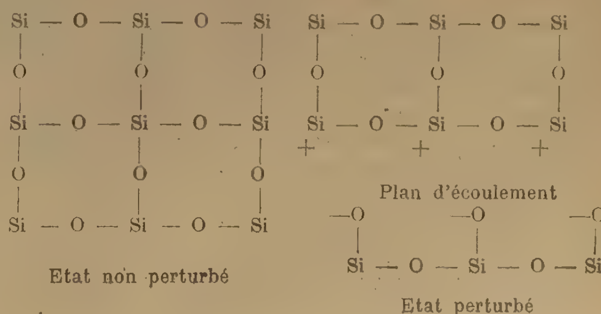
La deuxième hypothèse a été émise par M. CURIE ([6]), DEBYE et BUECHE ([7]) et PREBUS et MICHENER ([8]). M. DESPUJOLS a bien voulu faire un diagramme aux rayons X de nos plaques. Aucune structure microcristalline n'a pu être mise en évidence, seuls les larges anneaux du quartz amorphe apparaissant sur le cliché.

La coloration non homogène du quartz (photos 1-2) présente un intérêt de deux points de vue et on compte en entreprendre l'étude systématique dans un proche avenir. On se contentera d'indiquer ici quelques questions qu'elle soulève.

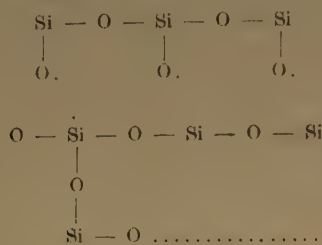
1. *Structure du verre de silice.*

On admet en général que la phosphorescence est liée à des perturbations de la maille par des dislocations...

Il apparaîtrait donc, que dans le quartz à l'état liquide, juste au-dessus du point de solidification, il existe entre autres, des chaînes siliciques très longues perturbées le long de toute la chaîne, par exemple par l'arrachement d'une chaîne d'oxygène. D'une manière schématique en supposant un réseau cubique plan, on aurait donc :



Les électrons résiduels sur l'oxygène seraient alors arrachés par le rayonnement et fixés sur les atomes de silice en donnant des structures avec l'oxygène et la silice ayant un caractère radicalaire. La bande d'absorption située à 5.500 Å pourrait éventuellement être attribuée à l'oxygène radicalaire. En effet, M. CHAPIRO a observé une bande située à une longueur d'onde très voisine dans le méthacrylate de méthyle solide irradié avec les rayons γ :



La bande d'absorption à 3.000 Å serait dans ce cas due aux atomes $\cdot Si \equiv$. On peut se demander si la rupture par écoulement des liaisons Si-O qui sont partiellement covalentes se fera en donnant naissance à des ions ou à des atomes avec une valence libre. On a opté pour la première hypothèse, car ainsi une augmentation de la distance Si-O d'environ 20 %, n'entraîne qu'une diminution de l'énergie de liaison du même ordre, tandis que s'il s'agit d'une rupture en atomes neutres, un tel déplacement correspondrait à une diminution de l'énergie de liaison de près de 100 %.

2. *Sort des électrons lents.*

On sait que les électrons COMPTON formés par des rayonnements ionisants et les électrons secondaires perdent leur énergie par ionisation et excitation électronique aussi longtemps qu'ils disposent de l'énergie suffisante. Une fois leur énergie tombée au-dessous de quelques volts (énergie d'excitation électronique), la perte de l'énergie s'effectue par excitation des vibrations moléculaires ou des vibrations du réseau. La question se pose de savoir quel est le sort des électrons « thermalisés », c'est-à-dire dont l'énergie ne suffit plus pour exciter de telles vibrations. Selon certains auteurs (MAGEE et SAMUEL (9)], ces électrons restent dans le champs de l'ion positif dont ils sont issus et retournent pour se recombiner avec lui. D'autres, plus nombreux (JAFFE, LÉA, PLATZMANN) pensent que dans certains cas, ils peuvent être fixés par des atomes en donnant des ions négatifs. Remarquons que dans notre modèle, les électrons se combineraient avec $\geqslant Si^+$. La discontinuité de la coloration laisse supposer que cette fixation n'est pas possible partout. On peut se demander alors si *tous* les électrons thermiques voyagent à travers le cristal jusqu'au moment où ils trouvent des ions ou plutôt des amas d'ions $\geqslant Si^+$, ou si les électrons arrachés dans des régions du cristal relativement peu perturbées se recombinent avec les ions parents ou d'autres ions de la trajectoire ou de la grappe sans donner lieu à une coloration et si seuls les électrons créés dans les domaines fortement perturbés sont captés en donnant des centres colorés. L'objection principale contre la première hypothèse, c'est qu'elle exige que les électrons thermiques se déplacent dans un isolant sur des distances de l'ordre de 0,1-0,2 mm. Elle se serait imposée si l'on avait trouvé que le nombre de centres colorés était quantitativement égal au nombre d'ions formés par le rayonnement. Or, voici les chiffres. En irradiant les plaques de quartz de 0,15 cm d'épaisseur par 500.000 rœntgens, on peut évaluer de la manière suivante le nombre de paires d'ions formées par cm³ :

$$P.I. = 1{,}6.10^{12}\ \rho\ .\ \text{Dose}\ r\ \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu x}$$

où μ = le coefficient d'absorption et x l'épaisseur de la plaque. Le rapport μ/ρ n'est pas connu pour la silice. Nous avons admis $(\mu/\rho)_{Si} = 15$ et $(\mu/\rho)_O = 2{,}4$ pour $\lambda = 0{,}9$ Å, $\rho\ SiO_2 = 2{,}5$, d'où $\mu \sim 50$.

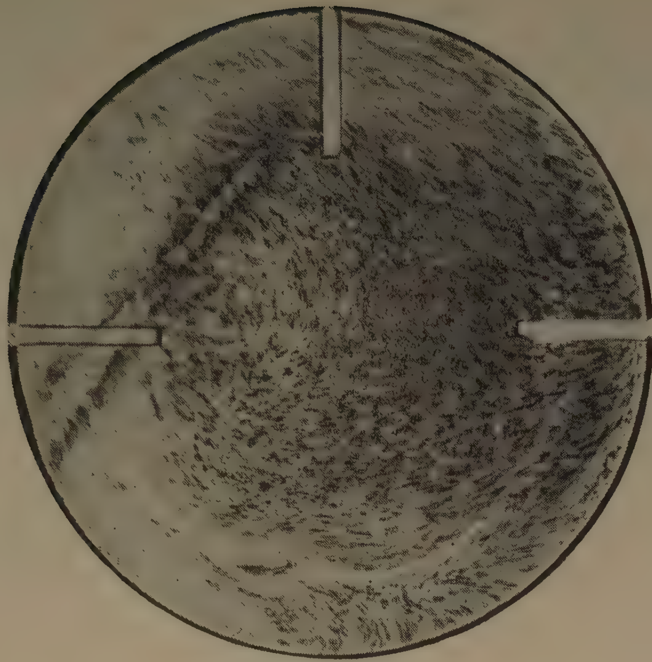
On trouve alors pour 500.000 rœntgens :

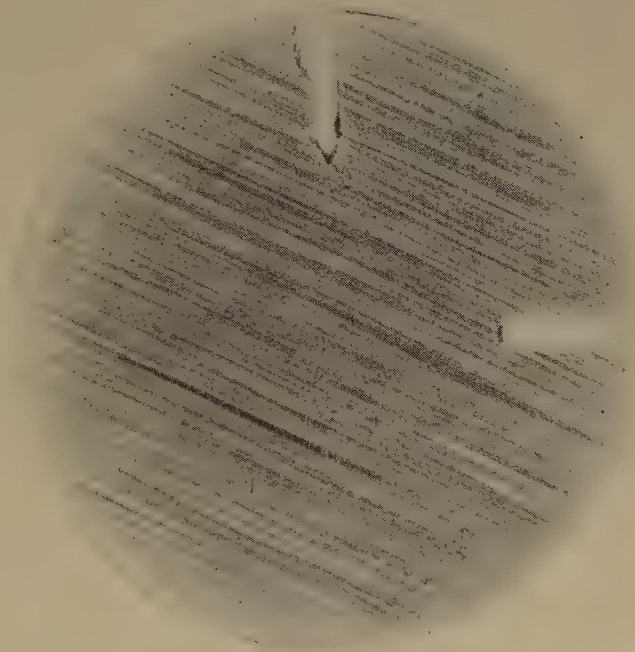
$$PI = \frac{2{,}5.1{,}6.10^{12}\ .\ 5.10^5}{50.0{,}15} = 2{,}5.10^{17}$$

Rappelons que nous avons trouvé $2{,}3.10^{17}$ centres F,(10) c'est-à-dire $2{,}3.10^{17}$ paires d'ions.

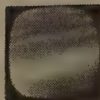
Il apparaîtrait selon ce calcul que tous les électrons arrachés par le rayonnement se retrouvent dans les centres colorés, quoique ceux-ci ne représentent en gros que la moitié du volume de la plaque. Toutefois, il faut remarquer que, aussi bien l'équation donnant le nombre de paires d'ions que la formule de SMAKULA ne sont que des approximations assez grossières et il ne faut pas attacher trop d'importance à la concordance.

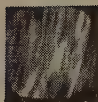
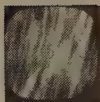
En effet, le nombre de centres colorés ne peut représenter qu'une fraction des paires d'ions formés, car on sait qu'il existe une fluorescence appréciable au cours de l'irradiation, c'est-à-dire qu'un certain pourcentage des paires d'ions se recombine immédiatement. Pour pouvoir décider de l'hypothèse à adopter, il nous paraît nécessaire :

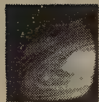
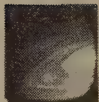




Clichés 1.






Clichés II. — (Photographies prises à différentes profondeurs dans le disque de quartz.)

1. d'étudier séparément l'absorption dans les parties de plaque absorbant dans le visible (colorées) et les parties n'absorbant pas dans le visible, mais qui peuvent éventuellement absorber dans l'ultra-violet ;

2. d'étudier la formation et éventuellement l'évolution des taches dans des temps extrêmement courts, par exemple excitation par un générateur linéaire pulsé après une pulsation (durée 10^{-6} sec.) et cinématographie ultra-rapide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Lautout. — *Journ. Chim. Phys.*, 1er article, thèse.
(2) D. Curie. — *Thèse*, Paris, 1953.
(3) Garlick. — *Luminescent Materials* (O.U.P., Oxford, 1949).
(4) Seitz. — *Physic Rev.*, 1950, **80**, 239.
(5) Lietz. — Communication personnelle.
(6) M. Curie. — Fluorescence et phosphorescence, 1946 (Hermann).
(7) Debye et Bueche. — *J. Appl. Physics*, 1949, **20**, 518.
(8) Prebus et Micheber. — *Bull. Amer. Physic. Soc.*, 1952, **27**, (3), 25 A.
(9) Magee et Samuel. — *J. of. Chem. Phys.*, 1953, 21.6.1080
(10) M. Lautout. — *I. Chim. Phys.* Février 1955.

LA LOCALISATION DE L'HYDROGÈNE DANS LES CRISTAUX AU MOYEN DES MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES INFRA-ROUGE HYPERFRÉQUENCE, SPECTRE RAMAN

par MICHEL MAGAT

Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e)

Manuscrit reçu le 27-1-55

SOMMAIRE (*)

Après un bref rappel historique de la liaison hydrogène, on examine les données récentes sur les distances entre l'hydrogène et les oxygènes qui l'encadrent. On montre que toutes les informations concordent avec l'hypothèse d'une position asymétrique de l'hydrogène qui reste lié à son atome d'oxygène ou d'azote d'origine, exception faite de liaisons très courtes (KHF_2, diméthylglyoxime de nickel) où l'hydrogène occupe une position médiane. Les cas intermédiaires sont discutés en détail. Enfin, la relation entre les fréquences de vibration et la longueur de la liaison hydrogène, établie par RUNDLE et PARASOL, LORD et MERRIFIELD est étendue à de nouveaux cas et son application à l'étude de structures est indiquée.

Si MOORE et WINMILL ([1]) ont été les premiers à introduire en chimie la notion de liaison hydrogène, c'est à LATIMER et RODEBUSH ([2]) et à HUGGINS (non publié) que revient l'honneur d'avoir apprécié toute son importance. Ces derniers auteurs formulèrent l'hypothèse qu'un atome d'hydrogène situé entre deux atomes d'oxygène leur était partiellement lié à tous deux, grâce à la paire d'électrons disponibles de l'oxygène : il pouvait ainsi assurer des forces de cohésion particulièrement importantes entre des molécules apparemment saturées. Ce « pont d'hydrogène » ou « liaison hydrogène » ([3]) a été depuis l'objet de très nombreux travaux, expérimentaux et théoriques. Il se révéla que des « liaisons hydrogène » existaient non seulement si l'hydrogène était placé entre deux atomes d'oxygène, mais aussi entre deux halogènes, entre un atome d'azote et un atome d'oxygène, entre deux atomes d'azote, etc..., bref chaque fois que l'hydrogène était lié à un atome électronégatif, capable de le dénuder tout au moins partiellement, de son électron ([4]) et se trouvait en face d'un atome portant un excès de charges négatives, ou même d'un groupement facilement polarisable (« donneur d'électron »), tel qu'un noyau aromatique ([5]).

Diverses hypothèses ont été formulées sur la nature de la liaison hydrogène. Certains auteurs, en particulier LATIMER et RODEBUSH ([2]), SIDGWICK ([3]), PERRIN ([6]), HUGGINS ([7]), GILLETTE et SHERMAN ([8]), l'interprètent comme une liaison électronique [liaison monoélectronique ([6]), liaison coordinative ([3]), résonance de structure ([8]) ou résonance protonique ([6])]. L'hydrogène, dans ce cas, se trouverait soit dans une position médiane, soit oscillerait continuellement entre deux positions possibles, au voisinage de l'un ou de l'autre atome « électronégatif » ou « donneur d'électron ».

D'autres tels BAUER et MAGAT ([9]), MOELWYN-HUGHES ([10]), DAVIES ([11]), PAULING ([12]), POPPLE ([13]) ROWLINSON ([14]) considèrent que la « liaison hydrogène » est essentiellement de nature électrostatique et qu'il s'agit d'une interaction entre les dipôles ou, plus exactement, entre les charges localisées constituant ces dipôles. Dans ces conditions, il faut s'attendre à ce que l'hydrogène se trouve à proximité de l'atome auquel il est lié dans une molécule isolée, mais à une distance légèrement plus grande.

D'autres enfin, BERNAL et MEGAW ([15]), ROBERTSON et UBBELOHDE ([16]) introduisent une distinction entre les liaisons hydroxyle [ou liaisons hydrogène longues ([17])] où les molécules gardent leur individualité avec une interaction essentiellement électrostatique, et les (vraies) liaisons hydrogène (ou liaisons hydrogène courtes) où cette individualité se perd et où l'interaction est tout au moins partiellement, de nature électronique [voir toutefois ([12 b])]. ROBERTSON et UBBELOHDE admettent dans des liaisons hydrogène courtes l'existence d'une « résonance » ou « délocalisation » protonique, c'est-à-dire un passage fréquent de l'hydrogène d'un atome d'oxygène à l'autre, par-dessus ou à travers (« effet tunnel ») une barrière de potentiel séparant les deux minima de potentiel.

On peut donc admettre que, selon la distance entre les deux atomes encadrant l'hydrogène, l'énergie et le mécanisme de liaison varieront, déterminant à leur tour la position de l'atome d'hydrogène. *A priori*, les différentes situations schématisées sur la figure 1 peuvent se produire. (1 *a*) représente un groupement

(*) Conférence faite au IIIe Congrès International de Cristallographie, Paris, juillet 1954.

A-H isolé. (1 *b*) et (1 *c*) correspondent à des perturbations d'importance croissante. L'atome d'hydrogène reste lié à A, mais dans (1 *b*), la charge négative

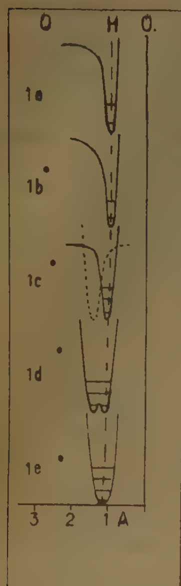


Fig. 1. — Représentation schématique de l'énergie potentielle de l'hydrogène en fonction de la distance O — H pour différentes distances O — O.

partielle sur l'atome B, attirant H et repoussant A produit un affaiblissement et un étirement de la liaison AH, tandis que dans (1 *c*), il apparaît en plus une interaction entre AH et une liaison virtuelle BH. (1 *d*) correspond au cas de résonance protonique ; H peut effectivement être lié à A et à B et oscille entre les deux positions. Dans le cas (1 *e*) enfin, la barrière de potentiel séparant les deux positions possibles de l'hydrogène disparaît. Les deux minima se fondent en un seul, l'hydrogène occupe une position médiane (liaison-H symétrique.)

Nous allons examiner maintenant dans laquelle de ces catégories se classent les différents cas réalisés dans la nature.

I. Liaisons hydrogène longues.

On appelle liaison hydrogène longue les liaisons dans lesquelles la distance O-O est située entre 2,60 et 2,90 Å. C'est le cas en particulier de l'eau et de la glace, des alcools, des acides organiques « dimères ».

Comme l'a remarqué POLDER ([18]), si l'hydrogène dans un cristal se trouve en position médiane, la constante diélectrique de ce cristal doit être faible, voisine de celle des cristaux ioniques. Or, on sait que la constante diélectrique statique de la glace est très élevée (91,2 et 104,8 à — 5° selon l'axe cristallin) ([19]). D'autre part, si la liaison H était symétrique, l'entropie de la glace à 0° K devrait être nulle, ce qui n'est pas le cas ([20]). On peut en conclure avec PAULING ([21]) que les molécules de l'eau gardent dans la glace leur individualité. Le schéma (1 *e*) peut donc être éliminé.

L'existence de molécules individuelles H_2O dans la glace, permet de prévoir correctement sa constante diélectrique ([22]). Elle rend compte qualitativement de toutes les données spectroscopiques : fréquence caractéristique OH abaissée de 10-15 % quand on passe des gaz aux liquides ou aux solides ; fréquences de pivotement dans l'eau et dans la glace ([23], [24]) que l'on peut calculer à partir de la constante diélectrique de la glace à des fréquences élevées ([25]) ($\varepsilon_\infty = 3{,}15$) ([26]) et de la chaleur spécifique ([27]), fréquences de libration observées dans les alcools liquides ([28]).

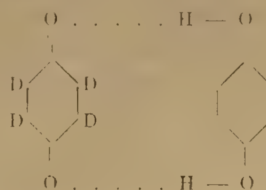
Voyons maintenant quelle est la hauteur de la barrière séparant les deux minima d'énergie possible. Comme l'a remarqué REDING ([29]), la hauteur de la barrière doit être supérieure au niveau de vibration le plus élevé observable expérimentalement. Or, on connaît dans la glace les bandes $3\,\nu_\sigma = 9.800$ cm^{-1} et $3\,\nu_\sigma + 2\,\nu_\pi = 15.600$ cm^{-1} ([30]), ce qui correspond respectivement à 28,1 et 44,5 kcal, hauteur minimum de la barrière. Le nombre des atomes d'hydrogène possédant à température ambiante l'énergie d'activation nécessaire pour franchir une barrière aussi élevée est négligeable. L'énergie d'activation déterminant la dispersion diélectrique de la glace est de 13,2 kcal pour H_2O et de 13,4 kcal pour D_2O ([19]).

On peut donc conclure que la polarisation diélectrique de la glace ne s'effectue pas par un passage de proton par-dessus la barrière de potentiel séparant les deux positions possibles de l'hydrogène le long de la droite O-H ... O.

Il est possible aussi d'exclure la possibilité d'un passage par « tunnel » : en effet, les fréquences de passage seraient très différentes pour l'hydrogène et le deutérium. Or, les fréquences critiques de dispersion diélectrique sont très voisines, à un facteur $\sqrt{2}$ près, aussi bien pour la glace ([31]) que pour l'eau ([32]).

L'impossibilité d'un passage d'une position à une autre peut être établie encore de deux manières différentes.

GRAGUEROV et MIKLOUKHIN ([33]) ont montré qu'en milieu neutre, il n'y avait pas d'échange d'hydrogène entre la d_4-quinone et l'hydroquinone qui forment entre elles des liaisons hydrogène :



Enfin, WANG [34] a mesuré les vitesses de diffusion de $H_2{}^{18}O$ dans $H_2{}^{16}O$, de H_2O dans D_2O et de D_2O dans H_2O ; elles sont très voisines, ce qui démontre qu'il s'agit bien d'une diffusion de la molécule entière et non du proton ou du deuton « sautant » d'une molécule à une autre.

Il faut donc éliminer pour les liaisons hydrogène longues le modèle (1 *d*) (*).

Pour décider entre les cas (1 *b*) et (1 *c*), nous disposons surtout d'arguments théoriques. Ainsi, PAULING [12 b] évalue la contribution de la résonance aux liaisons hydrogène longues à 2 % de l'énergie totale. D'autre part, les calculs basés sur le modèle électrostatique pur permettent de calculer avec une assez bonne approximation : la chaleur de sublimation de la glace [9 b, 13, 14], les fréquences de libration et de vibration intramoléculaire de l'eau [9 b], le déplacement des fréquences O—H à la condensation [9 a], l'énergie d'activation de la dispersion diélectrique de la glace ([c], [25]), le deuxième coefficient du viriel de la vapeur d'eau [13], la chaleur de dimérisation des acides organiques [11], le déplacement de la fréquence N-H dans le nylon [36], la distance O-H dans la glace [1,006 Å calc. [9 a], 1,01 Å obs. [37].]

De plus, les constantes de VERDET (effet FARADAY) ne sont pas modifiées par les liaisons H longues, comme ce serait le cas s'il y avait une perturbation électronique [38]. Enfin, dans l'ammoniaque, la structure en multiplet de la résonance magnétique protonique est conservée à l'état liquide [39].

Nous pouvons donc conclure que les liaisons H longues sont de nature purement électrostatique et correspondent au schéma (1 b).

II. Liaisons H symétriques.

Le seul cas pour lequel la position médiane de l'hydrogène peut être considérée comme définitivement établie, c'est l'ion $(FHF)^-$, tel qu'il apparaît dans le cristal mixte KFHF.

Dans ce cristal, l'entropie à 0° K est nulle et la constante diélectrique faible ($\varepsilon = 4{,}1$) quelle que soit la température ; aucune anomalie thermique n'apparaît entre 0° K et 300° K [40]. Il ne peut donc pas s'agir d'un système correspondant au schéma (1 *d*). D'autre part, la distance F-F est très faible (2,26 Å) [41] beaucoup plus faible que dans $(HF)_n$ (2,55 Å) [42]. Elle est comparable à celle que l'on calcule pour un ion symétrique $(FHF)^-$ (2,20 Å) [43] dans la théorie de PAULING [44]. L'énergie de liaison (27 kcal) [45] est beaucoup plus élevée que dans les liaisons H longues (4-6 kcal/mol) [46, 47]. Aucune bande infra-rouge ou RAMAN n'apparaît au voisinage ni de 4.140 cm^{-1} (HF libre), ni de 3.440 cm^{-1} ($[HF]_n$).

La perturbation est donc nettement plus importante que dans les cas (1 *b*) et (1 *c*). Il ne peut s'agir que d'un cas (1 *e*), d'un ion $(FHF)^-$ avec l'hydrogène en position médiane.

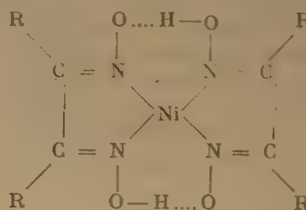
Cette hypothèse est confirmée par l'existence de trois fréquences de vibration caractéristiques, correspondant aux trois modes de vibrations :

$$\nu_\sigma = 1.450\ cm^{-1}\ ;\quad \nu_\gamma = 1.245 \text{ et } 1.250\ cm^{-1}$$ [45, 48].

$$\nu_\pi = 595 - 604\ cm^{-1}$$ [49].

L'attribution de ces bandes a été confirmée par l'étude du spectre en lumière polarisée [48] et ne fait plus de doute. Elles persistent d'ailleurs dans le spectre infra-rouge des solutions aqueuses concentrées [50] quoiqu'on ne les ait pas trouvées dans le spectre RAMAN [51]. L'existence des harmoniques supérieurs de ces bandes jusqu'à $3\,\nu_\sigma = 5.099\ cm^{-1}$ [40 b] est une preuve supplémentaire qu'il ne saurait s'agir d'un cas (1 *d*). La bande très large à température ambiante se rétrécit à —185° C, ce qui indique qu'une partie de sa largeur est due aux interactions avec les vibrations du réseau [52].

Il a été suggéré par RUNDLE et PARASOL [52] que l'hydrogène occupe une position médiane dans les di-méthylglyoximes de nickel et de palladium :



En effet, dans ces corps : 1. la distance O — O est particulièrement petite (2,44 Å), voisine de celle prévue par DONOHUE [43] pour une liaison O — H — O symétrique (2,30 Å).

2. aucune bande n'existe entre 3.700 et 2.500 cm^{-1} [54], tandis que l'on observe à 1.775 cm^{-1} une bande qui se déplace vers les faibles fréquences si l'on remplace H par D ;

3. il n'existe qu'une fréquence N-O, tandis qu'il devrait y en avoir deux distinctes si la liaison O — H — O était asymétrique ;

4. la fréquence H — O — H est légèrement plus faible dans le dérivé de Pd, bien que la distance

(*) On arrive à la même conclusion par l'étude de la résonance magnétique nucléaire à très haute dispersion [34 a].

O — O y soit plus grande. Ce résultat serait paradoxal s'il s'agissait d'une perturbation, qui serait d'autant plus grande que la distance O—O est plus faible. Il est comprehensible s'il s'agit d'une « vraie » liaison O — H — O.

Quoique ces arguments soient très frappant, nous pensons qu'une confirmation par d'autres méthodes de la position médiane de l'hydrogène est nécessaire avant que l'on puisse la considérer comme acquise.

Entre les deux limites : 1. perturbation purement électrostatique de la molécule initiale entraînant un allongement très faible (~ 0,04 Å) de la distance O — H dans les liaisons H longues (O ... O ≳ 2,61 Å) et 2. formation d'une entité chimique nouvelle, dans laqnelle l'hydrogène occupe une position médiane [$(FHF)^-$, diméthylglyoxyme de nickel (?)], la disance O — H ou F — H étant augmentée de ~ 20 %, se classe toute une série de substances possédant des liaisons hydrogène « courtes », 2,44 Å < O ... O < 2,65 A. Il est probable que dans ces cas, la contribution non électrostatique n'est plus négligeable [elle serait de 10 % pour d_{O-O} ~ 2,55 Å ([12 b])].

Ces liaisons H courtes forment une série quasi continue : on a observé presque toutes les fréquences O-H comprises entre 3.200 (H_2O) et 1.775 cm^{-1} (diméthylglyoxime de nickel) ([53], [54]). Un caractère de ces liaisons courtes est une légère augmentation de la distance O — O lorsqu'on remplace l'hydrogène par le deutérium tandis que le phénomène inverse se produit pour les liaisons H longues ([16], [56]). Remarquons qu'aucune théorie entièrement satisfaisante de ce dernier effet n'a encore été proposée : celle de NORDMANN et LIPSWOMB ([57]) s'applique seulement aux cas (1 *d*) et (1 *e*), tandis que l'effet ROBERTSON-UBBELOHDE apparaît déjà dans des cas limites entre (1 *b*) et (1 *c*), tels que la glace ([58]).

Une discussion individuelle de chaque cas est nécessaire pour savoir dans quelle catégorie (1 *c*) ou (1 *d*) il doit être rangé. Une telle discussion n'étant pas possible dans le cadre de cet exposé, nous nous contenterons de l'examen de trois exemples types, choisis parmi les liaisons H les plus courtes.

a) *Dihydrate de l'acide oxalique* $(COOH_2).2H_2O$.— Il existe dans ce cristal trois liaisons hydrogène, deux longues, 2,90 et 2,85 Å, et une courte, 2,50 Å. Deux bandes infrarouges ont été observées : l'une vers 3.460 cm^{-1} correspond aux liaisons longues, l'une vers 1.900 cm^{-1} correspond à la liaison courte ([55]) Cette fréquence est en accord avec l'hypothèse que l'hydrogène se trouve sur la droite O ... O, assez près de la position médiane, mais toujours lié à la molécule initiale.

Cette conclusion est toutefois contredite par les données sur la résonance magnétique protonique d'un monocristal ([59]) [Voir aussi ([60])] pour le produit polycristallin). D'après ces données, l'hydrogène se trouve un peu plus près de l'oxygène initial (1,41 Å contre 1,43 Å) mais nettement écarté de la droite O-O fig. 2).

De nouvelles expériences paraissent indispensables pour préciser la situation.

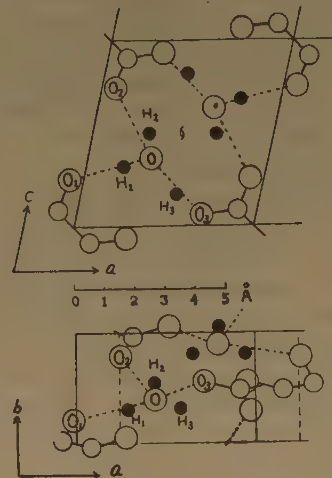


Fig. 2. — Projection de la moitié d'une maille du cristal du dihydrate de l'acide oxalique sur les plans *ab* et *ac*. Les positions des atomes C et O(O) ont été déterminées par la diffraction des rayons X. Celles des atomes H( ), par résonance paramagnétique nucléaire.

b) *Sel de Seignette.* — Le sel de SEIGNETTE cristallise avec quatre molécules d'eau, dont une forme une liaison H « courte » de 2,56 Å ([16]). On sait que ce corps présente le phénomène de ferroélectricité entre — 18° C (point de CURIE inférieur θ_1) et + 26° C (point de CURIE supérieur θ_2). La ferroélectricité implique la possibilité de l'orientation d'un dipôle ; comme elle paraît d'autre part être reliée aux molécules d'eau de cristallisation ([62]), on est conduit à admettre que dans le domaine de température de ferroélectricité, la liaison H est asymétrique.

L'origine du point de CURIE inférieur est encore assez mystérieuse. UBBELOHDE ([63]) a suggéré que cette température pouvait correspondre au passage, par suite de la dilatation thermique, d'une liaison H symétrique (H en position médiane) à une liaison H asymétrique, mais il paraît peu probable qu'une liaison aussi longue corresponde à une configuration symétrique. En outre, on n'observe dans le spectre RAMAN aucune bande pouvant correspondre à une

telle liaison [CHAPELLE [64]]. Les seules bandes trouvées par cet auteur ainsi que par ses prédécesseurs [65, 66] sont attribuables à des liaisons H longues : 3.277, 3.407 (ion tartrate), 4.376 et 3.535 cm^{-1} (H O) ainsi que deux bandes très larges 3.200-3.600 cm^{-1} et 3.400-3.450 cm^{-1}, ces dernières disparaissant à basse température, tandis que les bandes 3.476 et 3.535 cm^{-1} diminuent d'intensité quand la température s'élève.

La ferroélectricité serait due à une des molécules H_2O de la maille [le n° 9 de BEEVERS et HUGUES [61]] molécule à grandes distances O-O (3,07 Å et 2,83 Å) qui, au-dessous de θ_2 s'oriente parallèlement par « domaines » et reprendrait sa mobilité vers θ_2 par le mécanisme habituel des points de CURIE (désordre progressif d'orientation) [67].

c) *Phosphates monobasiques de potassium: KH_2PO_4 et KD_2PO_4.* — Ce sont les corps à liaison hydrogène courte [2,54 Å [68] et 2,48 Å [69]] sur lesquels nous avons le plus de renseignements. KH_2PO_4 et KD_2PO_4 sont des ferroélectriques, ce qui indique l'existence de moments électriques et élimine la possibilité de classification dans le cas (1 *e*). L'entropie est nulle à 0° K : à cette température, les « tétraèdres » $(HO)_2O_2P$ ont la même orientation. Une anomalie thermique apparaît aux points de CURIE de KH_2PO_4 (123° K) et de KD_2PO_4 (213° K) [71, 74]. La chaleur de transition pour KH_2PO_4 est de 82 (ou 93 cal) et l'entropie de 0,7-0,8 u.e., indiquant que le nombre des configurations est $\sim (3/2)^N$ fois plus élevé à l'état désordonné qu'à l'état ordonné [74].

Les bandes larges suivantes (en cm^{-1}) attribuables aux vibrations de valence OH et OD ont été observées à la température ambiante :

KH_2PO_4	2.425 ± 200	RAMAN [63, 75, 76]
	2.370	I.R. [55].
KD_2PO_4	1.760 ± 30	RAMAN [63] 1950 ± 20 RAMAN [68].
	1.750	I.R. [55].

ainsi qu'une fréquence de déformation à 1.578 cm^{-1} (KH_2PO_4) s'abaissant à 1.544 au-dessous du point de CURIE [77, 78] et une série de bandes de basses fréquences attribuables à la libération de l'ion (H_2PO_4) [63, 76].

L'existence de bandes larges de fréquence aussi élevées permet d'admettre que la barrière séparant les deux positions possibles de l'hydrogène est supérieure à 2.400 cm^{-1}, c'est-à-dire 7,8 kcal. D'autre part, l'anharmonicité de la vibration est assez élevée, $\nu_{OH}/\nu_{OD} = 1,35$ au lieu de 1,40 (théor.).

On ne dispose pas d'assez de données pour calculer avec précision la hauteur de la barrière, mais nous pensons qu'elle est nettement inférieure à 20 kcal. On se trouve donc dans un cas (1 *c*).

Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les données de diffraction de neutrons [78].

III. Relation entre les fréquences de vibration et la longueur de la liaison hydrogène.

de la distance O-O par une droite. Nous avons porté dans la figure 3 les écarts relatifs $\frac{\Delta\nu}{\nu_{libre}}$ pour dif-

RUNDLE et PARASOL [53] et LORD et MERRIFIELD [53] ont montré qu'il est possible de représenter la fréquence de vibration du groupe O-H en fonction

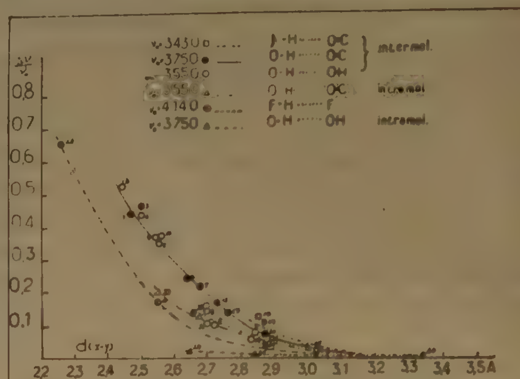


Fig. 3. — Variation de la fréquence ($\Delta\nu/\nu_0$) en fonction de la distance X-Y.

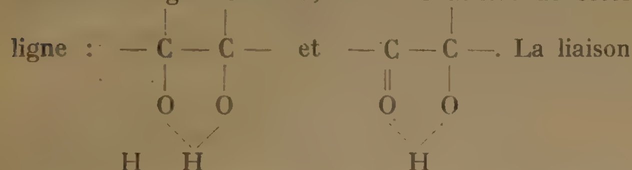
(55) LORD et MERRIFIELD :
1 acide maléique — $\nu_0(OH) = 3.750$
2 oxalate d'urée — $\nu^0(N\text{-}H) = 3.430$
3 dihydrate d'acide oxalique — O-H...O-H
4 KH_2PO_4 — O-H — O-P
5 NaH CO_3 — $\nu_0 = 3.548$
6 acide succinique — O-H...O=C
7 acide adipique — O—H...O=C
8 glace — O—H...O—H
(80) CHIGORIN.
9 acétyl acétone (intermoléculaire) — O—H...O=C
(55) LORD et MERRIFIELD.
10 N-acétyl glycine
(81) NEWMAN et BADGER.
11 $(HF)_n$.
12 $(FHF)^-$.
(53) RUNDLE et PARASOL.
13 diméthylglyoxime de nickel.
(67) CHAPELLE, CHAMPIER et DELAIN.
14 H_2O dans le sel de SEIGNETTE (mol. 9)
(81) NEWMAN et BADGER.
15 acetylglycine — N—H...O=C
16 diketopiperazine — N—H...O=C
(84) KARRIS et HOBBS.
17 acide acétique — O—H...O=C
(83) BATOUIEV.
18 acide formique — O—H...O=C
19 nylon — N—H...O=C
(53) RUNDLE et PARASOL.
20 dihydrate de l'acide oxalique — O—H...O=C
21 pentaerithrol — O—H...O—H
22 resorcinol
(79) CHIGORIN.
23 acétyl acétone intramol.
(84) KUHN
24 cis cyclopenthane 1-2 diol
25 cis cyclohexane 1-2 diol
26 cis cyclohexane 1-3 diol
(82) ERRERA et SACK.
27 aldéhyde salicylique

férents groupements A-H pouvant former des liaisons H en fonction de la distance AB. Nous avons supposé que les fréquences non perturbées avaient les valeurs suivantes : $\nu_{OH} = 3.550$ cm^{-1} dans les acides gras et l'aldéhyde salicylique, $\nu_{OH} = 3.750$ cm^{-1} dans tous les autres cas ; $\nu_{N-H} = 3.430$ cm^{-1}, $\nu_{F-H} = 4.140$ cm^{-1}. Le nombre de composés étudiés par différents auteurs est suffisant pour qu'on puisse tenter de classer les liaisons H en divers types : liaison H inter et intramoléculaires, interaction O-H...



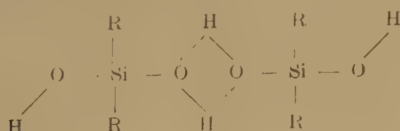
On voit que pour ces différents types, les points s'alignent sur des courbes régulières. A une distance donnée, les valeurs de $\Delta\nu/\nu_0$ se placent dans l'ordre suivant : N-H ... O = C, O-H ... O = C intermoléculaire, O—H ... O—X (Y) intermoléculaire, O—H...O=C intramoléculaire, FH... F, O—H ... O—X (H) intramoléculaire.

La perturbation relativement faible par les liaisons H intramoléculaires s'explique facilement si l'on considère que l'atome H ne se trouve pas dans ce cas sur la ligne O ... O, mais en dehors de cette ligne :



La liaison hydrogène est en général trop faible pour produire une déformation appréciable de l'angle H—O—X. De même, quelque soit le mécanisme de la liaison —H, purement électrostatique (liaisons —H longues) ou partiellement électronique (liaisons—H courtes), ceteris paribus (la perturbation par le groupement O=C plus polaire et possédant des électrons mobiles π doit être plus grande que la perturbation par un groupement O—X.

Signalons tout de suite les services que peuvent rendre de telles courbes pour la détermination de structures : Kakudo, Kasai et Watase ([87]) ont trouvé que la bande O-H dans le diéthylsilanol cristallin se trouve vers 3.200 cm^{-1} quoique les distances O-O minima soient de 2,56 et de 2,46 Å ([88]). Or, si l'hydrogène se trouvait sur la ligne O ... O, la fréquence O-H serait de l'ordre de 2.100-2.400 cm^{-1}. On peut en conclure que l'association des silanols se fait selon le schéma :



IV. Conclusion.

Nous pouvons donc conclure que la liaison H est asymétrique dans tous les cas connus jusqu'à présent à l'exception de $(FHF)^-$ et peut être du diméthylglyoxime du nickel. La barrière de potentiel séparant les minima dépasse 10 kcal pour $d_{O-O} \geqslant 2,54$ Å.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. S. Moore et T. E. Winmill. — *J. Chem. Soc.* (1912), **101**, 1635.
(2) W. M. Latimer et W. H. Rodebush. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1920), **42**, 1419.
(3) M. V. Sidgwick. — *J. Chem. Soc. London*, **1924**, 527.
(4) N. D. Sokolov. — *Zh. Eksper. Teoret. Fiz.* (1952), **23**, 315.
(5) L. H. Jones et R. M. Badger. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 3132.
(6) J. Perrin. — *C. R.* (1927), **185**, 557.
(7) M. L. Huggins. — *J. Org. Chem.* (1937), **1**, 407 ; *J. Phys. Chem.* (1946), **40**, 723.
(8) R. H. Gillette et A. Sherman. — *J. Amer. Chem. Soc.*, (1936), **58**, 1135.
(9) *a)* E. Bauer et M. Magat. — *J. de Physique* (1938), **9**, 319.
b) M. Magat. — *J. de Physique* (1934), **5**, 347.
c) M. Magat. — *Ann. de Physique* (1936), **6**, 108.
(10) E. A. Moelwyn-Hugues. — *J. Chem. Soc. London*, **1938**, 1243.
(11) M. Davies. — *Trans. Far. Soc.* (1940), **36**, 333.
(12) L. Pauling : *a) The Nature of the Chemical Bond*, 1939, p. 264 ; *b) J. Chim. Phys.* (1949), **46**, 435.
(13) J. A. Popple. — *Proc. Roy. Soc.* 2n (1951), **205**, 163.
(14) J. S. Rowlinson. — *Trans. Fard. Soc.* (1951), **47**, 120.
(15) J. R. Bernal et H. Megaw. — *Proc. Roy. Soc.* (1935), **A 151**, 385.
(16) J. M. Robertson et Ubbelohde. — *Proc. Roy. Soc.* (1939), **A 170**, 222.
(17) F. C. Franck. — *Trans. Far. Soc.* (1940), **36**, 911.
(18) D. Polder. — *Nature* (1947), **160**, 870.
(19) F. Humbel, R. Jona et P. Scherrer. — *Helv. Phys. Acta* (1953), **26**, 17.
(20) W. F. Giauque et M. Ashley. — *Phys. Rev.* (1933), **43**, 81.
W. F. Giauque et J. W. Stout. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1936), **58**, 1114.
E. A. Long et J. D. Kemp. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1936), **58**, 1829.
(21) L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1935), **57**, 2680.
(22) J. G. Powles. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1302.
(23) M. Magat. — *C. R.* (1933), **196**, 1981.
G. Bolla. — *Nuovo Cimento* (1934), **10**, 101.
(24) E. F. Gross et V. I. Val'kov. — *Doklady* (1949), **67**, 619, **68**, 473, 1013.
(25) E. Bauer. — *Cahiers de Physique* (1944), n° **21**, 21.
(26) J. Lamb. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42 A**, 239.
(27) R. W. Blue. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 280.
(28) A. Berthelot. — *Thèse. Paris*, 1951 (non publiée).
(29) R. P. Reding. — *Thèse.* Brown University, 1951 (non publiée). Nous remercions le Professeur R. H. Cole de nous avoir signalé cet argument.
(30) B. Lange et C. Schusterius. — *Z. Phys. Chem.* (1932), A **159**, 303.
(31) R. P. Auty et R. H. Cole. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1309.
(32) C. H. Collie, J. D. Hasted et D. M. Ritson. — *Proc. Phys. Soc.* (1948), **60**, part 2, 145.

(33) I. P. Gragerov et G. P. Mikloukhin. — *Doklady Ac. Naouk U.R.S.S.* (1948), **62**, 79.
(34) J. H. Wang. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1951), **73**, 510, 4181.
(34 a) F. Bloch. — *Conference à la Soc. Franç. de Physique* (1955), **21**, 1.
(35) E. J. Verwey. — *Rec. trav. Chim.* (1941), **60**, 887.
(36) Maladiere — *C. R.* (1948), **226**, 1600.
(37) S. W. Peterson et H. A. Lévy. — *Phys. Rev.* (1953), **92**, 1082.
(38) C. E. Waring et R. L. Custer. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), **76**, 2058.
(39) R. A. Ogg Jr. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 650.
(40) *a*) E. F. Westrum et K. S. Pitzer. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1949), **71**, 1940.
b) K. S. Pitzer et E. F. Westrum. — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 526.
(41) N. V. Sidgwick, W. J. Spurrel et T. E. Davies. — *J. Chem. Soc.* (1915), **107**, 1202.
(42) S. H. Bauer, J. Y. Beach et J. H. Simons. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1939), **61**, 19.
(43) J. Donohue. — *J. Phys. Chem.* (1952), **56**, 502.
(44) L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1947), **69**, 541.
(45) J. A. A. Ketelaar. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1941), **60**, 523.
(46) I. Prigogine. — *Acad. Roy. Belg. classe mem.* (1943), **20**, 3.
(47) R. Mecke. — *Disc. Far. Soc.* (1950), **9**, 161 où l'on trouvera de nombreuses références à des travaux de cet auteur.
(48) J. A. A. Ketelaar. W. J. Spurrel et T. E. Davies. — *J. Chem. Soc.* (1915), **107**, 1202.
(49) *a*) L. Couture et J. P. Mathieu. — *C. R.* (1949), **228**, 555.
b) J. P. Mathieu et L. Couture-Mathieu. — *C. R.* (1950), **230**, 1054.
(50) L. H. Jones et R. A. Penneman. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 781.
(51) L. A. Woodward et H. J. V. Tyrrel. — *Trans. Far. Soc.* (1942), **38**, 513.
(52) R. Newman et R. M. Badger. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1207.
(53) R. E. Rundle et M. Parasol. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1487.
(54) L. E. Godycki, R. E. Rundle, R. C. Voter et C. V. Banks. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1205.
(55) R. C. Lord et R. E. Merrifield. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 166.
(56) A. B. Ubbelohde et L. A. Woodword. — *Proc. Roy. Soc.* (1942), **179 A**, 399 ; (1946), **185 A**, 148.
(57) C. E. Nordman et W. H. Lipscomb. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1422.
(58) R. E. Rundle. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 937.
(59) J. Itoh, R. Kusaka, R. Kiriyama et S. Yabumoto. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1895.
(60) R. E. Richards et J. A. S. Smith. — *Trans. Far. Soc.* (1951), **47**, 1261.
(61) C. A. Beevers et W. Hugues. — *Proc. Roy. Soc.* (1941), **A 177**, 252.
(62) H. R. Fovler. — *Proc. Roy. Soc.* (1935), **A 151**, 1.
(63) A. B. Ubbelohde. — *J. Chim. Phys.* (1949), **46**, 429.
(64) J. P. Chapelle. — *Thèse*, Paris 1 (1949) ; *Bull. Soc. Minér.* 1950, **73**.
(65) Nedugandaki. — *Proc. Indian. Acad. Sci.* (1940), **A 1**, 413.
(66) Canals et Peyrot. — *C. R.* (1938), **208**, 1180.
(67) J. Chapelle, G. Champier et C. Delain. — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, C 96.
(68) J. West. — *Z. Krist.* (1930), **74**, 306.
(69) B. C. Frazer et R. Pepinsky. — *Acta Cryst.* (1953), **6**, 273.
(70) G. Bush. — *Helv. Phys. Acta* (1938), **11**, 269.
(71) W. Bantle. — *Helv. Phys. Acta.* (1939), **12**, 279.
(72) W. Bantle. — *Helv. Phys. Acta.* (1942), **15**, 373.
(73) J. et K. Mendelssohn. — *Nature* (1939), **144**, 595.
(74) C. C. Stephenson et J. G. Hooley. — *a*) *Phys. Rev.* (1939), **56**, 121 ; *b*) *J. Amer. Chem. Soc.* (1944), **66**, 1397.
(75) G. Landsberg. — *Doklady. Acad. N. U.R.S.S.* (1948), **61**, 1027.
(76) Narayanan. — *Proc. Ind. Acad. Sci.* (1948), **A 28**, 469, (1951), **33**, 24.
(77) J. J. Oberly et G. Weiner. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 740.
(78) La Lau. — *Thèse*, Amsterdam (1947).
(79) S. W. Peterson, H. A. Levi et S. H. Simonsen. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 2084.
(80) D. N. Chigorin. — *Zh. fiz. Khim.* (1949), **23**, 505.
(81) R. Newman et R. M. Badger. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1147.
(82) J. Errera et M. Sack. — *Trans. Far. Soc.* (1938), **34**, 728.
(83) M. I. Batouiev. — *Doklady Acad. N. U.R.S.S.* (1948), **59**, 1117.
(84) L. P. Kuhn. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), **74**, 2492.
(85) J. T. Harris et M. E. Hobbs. — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76**, 1419.
(86) S. E. Darman et G. B. B. M. Sutherland. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1947), **69**, 2074.
(87) M. Kakudo, P. Nabutami Dasai et T. Watase. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1894.
(88) H. D. Megaw. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 397.

OBSERVATIONS DE PHÉNOMÈNES SE DÉVELOPPANT DANS LES LIQUIDES SOUMIS A DES ULTRA-SONS EN PRÉSENCE DE DIVERS GAZ A DES PRESSIONS VARIABLES

par René-Guy BUSNEL et Maurice DEGROIS
Laboratoire de Physiologie Acoustique, I.N.R.A. Jouy-en-Josas

Manuscrit reçu le 13-1-55

SOMMAIRE

Il est décrit un phénomène apparaissant dans un liquide soumis aux ultrasons de hautes fréquences en présence de gaz et qui, selon que l'on comprime ce gaz ou qu'on le décomprime, n'est pas exactement réversible.

Les manifestations diverses des ultrasons : pression de radiation, cavitation, oxydation, luminescence... ont des valeurs non linéaires selon les différentes phases et pressions.

Ce phénomène paraît être en rapport avec la perméabilité du liquide aux ultrasons en fonction de la dimension et du nombre des bulles de gaz par unité de volume.

I. INTRODUCTION

En poursuivant nos recherches sur les actions physico-chimiques des ultrasons et leurs mesures ([1], [2], [3], [4]), nous avons constaté un phénomène nouveau, qui se manifeste quand on pratique l'irradiation ultrasonore de liquides, sous des pressions gazeuses croissantes ou décroissantes, comprises entre 0 et 15 atmosphères.

Un liquide soumis à un champ ultrasonore en présence de gaz à la pression atmosphérique normale est le siège de manifestations physico-chimiques classiques diverses : pression de radiation, cavitation, etc... et, en présence d'eau : oxydation et luminescence. En faisant varier la pression du gaz, nous avons constaté que le rendement de ces manifestations était modifié et d'une manière non linéaire ; d'autre part, selon qu'il s'agit de pression ou de décompression, les valeurs sont différentes. Elles varient avec la nature du liquide et du gaz.

II. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Nous avons utilisé un projecteur ultrasonore dans la cuve duquel on immerge dans un position fixe et constante pour la reproduction des mesures, un vase-laboratoire de forme cylindrique, ayant une paroi d'environ 1,5 mm d'épaisseur, à fond rond ou plat (les phénomènes restant les mêmes quelle que soit la forme de celui-ci), d'une contenance de 80 cm^3, de 12 cm de long et de 3 cm de diamètre.

Le vase-laboratoire est en relation avec une bombe de gaz comprimé et un manomètre. Les pressions que nous indiquerons dans le texte correspondent à des kilos par cm^2.

Le champ ultrasonore dans le tube même, en fonction de la pression extérieure et de différents autres paramètres, est déterminé par un thermocouple relié à un galvanomètre très sensible (fig. 1) (thermocouple du type décrit par OTS ([5]) : cuivre et constantan).

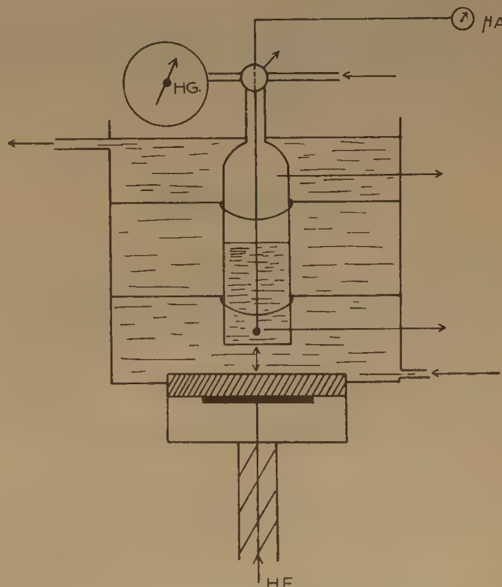


Fig. 1. — Schéma du montage expérimental. Manomètre (Hg). Thermocouple et milliampèremètre (μ A).

Les deux soudures du thermocouple sont séparées par une distance de 2 ou 3 mm afin d'éliminer les variations de température localisées au sein du liquide traité.

On introduit dans le vase laboratoire un volume de liquide inférieur à sa contenance normale, et on comprimera celui-ci avec des gaz variés. Les liquides et les gaz étudiés dans le présent travail sont les suivants : alcool éthylique absolu, éther sulfurique, huile de paraffine, huile d'arachide neutralisée, solution aqueuse d'iodure de potassium à 5 %, air et CO^2 (l'eau distillée, également étudiée se comporte comme la solution d'IK).

Les expériences ont été faites jusqu'à présent aux fréquences de 960 et 412 kHz, à intensité ultrasonore comprise entre 50 et 120 W suivant les cas, la surface active du quartz émetteur étant d'environ 20 cm² ; les essais ont tous été entrepris en milieu thermostaté à 16° C.

On a étudié les actions physico-chimiques ultrasonores suivantes, en fonction du liquide, du gaz, de la mise sous pression ou de la phase de décompression :

— la pression de radiation (mesurée par la hauteur du geyser) ;

— la cavitation ;

— l'oxydation de l'iodure de potassium, mesurée par colorimétrie ;

— l'action de liquide à forte tension de vapeur (éther sulfurique) ;

— la luminescence ;

— le comportement du flux ultrasonore dans le vase-laboratoire (mesuré par les variations du galvanomètre du thermocouple).

III. RÉSULTATS

1. Variation de la pression de radiation en fonction de la pression dans différents gaz et liquides, et de la fréquence, pour une puissance ultrasonore donnée.

A) Solution d'IK a 5 %.

1. *Gaz :* air. *Fréquence* : 960 kHz. *Puissance U.S. :* 100 W.

a) A la pression atmosphérique, les ultrasons déterminent dans le vase-laboratoire un geyser qui est dû à la pression de radiation ; celui-ci a une hauteur constante qui est fonction de la puissance ultrasonore [Bergmann L. ([6])].

Si on élève progressivement la pression extérieure, par 1/2 atm. jusqu'à 15 atm., la hauteur du geyser varie, croissant d'abord très légèrement, jusque vers 2 kg, pour diminuer très rapidement vers 2,300 kg et rester à une amplitude faible et relativement constante de 2,5 kg à 6,5 kg environ ; vers 6,5 kg, elle remonte progressivement pour atteindre un palier vers 11-12 kg.

La hauteur du geyser dans cette zone de pression est inférieure à celle obtenue à la pression atmosphérique (fig. 2, courbe supérieure).



Fig. 2. — Solution d'IK à 5 %, 960 kHz, 100 W, Air. Hauteur du geyser (H) en fonction de la pression (P).

b) A partir de 10 atm., si l'on commence à décomprimer l'air, on assiste à une diminution rapide de la hauteur du geyser qui disparaît complètement dès que l'on atteint environ 6,5 kg ; pendant qu'il naît un système tourbillonnaire au sein du liquide, on observe la disparition totale des manifestations de la pression de radiation ; la surface du liquide est plate, absolument calme ; à 4 kg par exemple, on pourrait penser que l'émission ultrasonore a été arrêtée si l'on ne voyait une quantité importante de petites bulles de cavitation au sein du liquide ; vers 2,5 kg, l'interface air-eau est agitée de mouvements oscillants et vers 2 kg, le geyser réapparaît très rapidement et atteint sa valeur initiale (fig. 2, courbe inférieure).

c) Si au cours de la phase de décompression on arrête celle-ci dans la zone calme, correspondant à la disparition de la pression de radiation et que l'on recomprime, le phénomène initial réapparaît aux mêmes valeurs ; toutefois, les points parcourus sont un peu différents (fig. 2, courbe....).

Remarques : On verra que toutes les courbes présentent deux ou trois zones, dont l'étendue est variable suivant la nature des liquides et gaz en présence, la fréquence, etc... Par exemple, pour l'IK, on délimite celles-ci comme suit :

Première zone	0 à 2,5 kg	chute rapide du geyser.
Deuxième zone	2,5 à 6,5 kg	calme ou diminution.
Troisième zone	6,5 à 10 kg	réapparition ou augmentation du geyser.

Ces zones sont également valables pour la décompression de l'air.

2. *Air : 412 kHz, 100 W.*

La figure 3 montre l'influence du facteur fréquence.

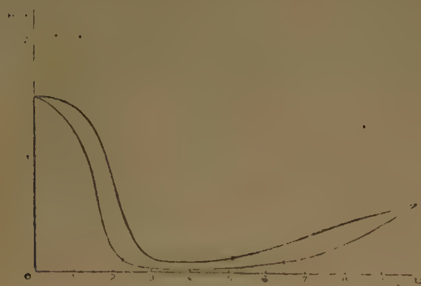


Fig. 3. — Solution d'IK à 5 %, 412 kHz, 100 W, Air.

3. *CO^2 : 960 kHz, 100 W.*

Pour une même puissance U.S., on obtient une hauteur du geyser presque double dans l'IK lorsque l'air est remplacé par le CO^2 (fig. 4). Ceci peut



Fig. 4. — Solution d'IK à 5 %, 412 kHz, 100 W, CO^2.

s'expliquer par le coefficient de solubilité du CO^2 qui est plus grand que celui de l'air. Pour des conditions identiques de pression (760 mm de Hg) et de température (16° C), le CO^2 se dissous environ 50 fois plus que l'air (CO^2 = 1,019. Air = 0,02018).

En comparant les figures 3 et 4, on voit aussi l'influence due au gaz lorsque le liquide, la puissance et la fréquence restent les mêmes.

Les courbes obtenues dans les mêmes conditions physiques avec de l'eau distillée ou l'eau du robinet, sont pratiquement identiques à celles de l'IK.

4. *CO^2 : 412 kHz, 100 W* (fig. 5).



Fig. 5. — Solution d'IK à 5 %, 960 kHz, 100 W, CO^2.

En comparant les différents graphiques des cas ci-dessus, les courbes font ressortir l'influence des facteurs utilisés : fréquence et gaz.

B. ALCOOL ÉTHYLIQUE ABSOLU.

1. *Air : 960 kHz, 50 W* (fig. 6).

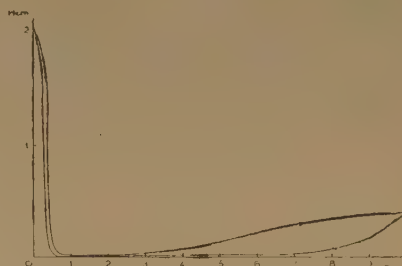


Fig. 6. — Alcool absolu, 960 kHz, 50 W, Air.

On remarque que la chute ou la réapparition du geyser se font toutes les deux vers 0,5 kg. On doit encore distinguer, comme pour l'IK, la mise sous pression et la décompression.

On peut résumer quelques valeurs de la hauteur du geyser à la montée et à la descente de la pression.

Mise sous pression :

Pression atmosphérique, soit 0 kg. Geyser de 2 cm, aérosol.
0,5 kg calme plat.
3 kg très légers tremblements de la surface du liquide ; ils s'amplifient ensuite en fonction de la pression.
8 kg, 9 kg, 10 kg } l'amplitude des oscillations et du geyser est d'environ 0,4 cm.

Décompression :

10 kg 0,4 cm.
9 kg 0,25 cm (geyser et oscillation).
8 kg 0,15 cm.
7 kg très légères oscillations de la surface, on ne distingue plus de geyser
5, 4, 3, 2, 1 kg calme plat.
0,5 kg réapparition du geyser dont la hauteur atteint 2 cm.

La montée en pression permet d'observer ici la phase de calme entre 0,5 kg et 2 kg ; pour la descente, le calme se manifeste entre 5 et 0,5 kg.

2. *Air :* 412 *kHz*, 50 *W* (fig. 7).

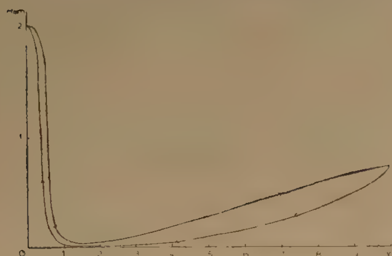


Fig. 7. — Alcool absolu, 412 kHz, 50 W, Air.

Mise sous pression :

0 kg geyser de 2-3 cm et un aérosol.
0,8 kg très légers tremblements de la surface ; chute de l'aérosol.
3 kg augmentation de l'amplitude des frémissements.
5 kg amplitude des oscillations et tremblements : # 0,4 cm.
6, 7, 8 kg *idem*.
10 kg # 0,8 cm.

Décompression :

10 kg 0,8 cm.
3 kg seulement de légers frémissements.
2 kg seulement de légers frémissements.
1,5 kg calme plat.
0,7 kg le geyser réapparait, aérosol.
0 kg 2-3 cm, aérosol.

En comparant les figures 6 et 7, on notera que les variations de la fréquence ont apporté un léger déplacement des points singuliers.

3. CO^2 *:* 412 *kHz*, 50 *W* (fig. 8).

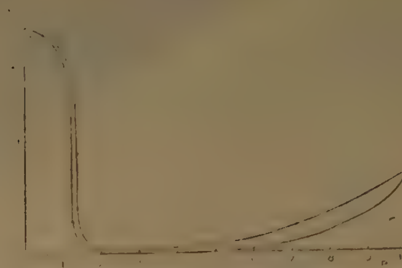


Fig. 8. — Alcool absolu, 412 kHz, 50 W, CO^2.

Ce cas est assez identique à celui obtenu avec l'air à la même fréquence, mais la chute du geyser se fait avec une pression plus grande atteignant 1,5-1,7 kg au lieu de 0,7-0,8 kg.

Mise sous pression :

0 kg geyser de 2-3 cm, aérosol.
1 kg geyser de 2-3 cm, aérosol.
1,5 kg chute (0,5 cm).
2 kg calme, légers frémissements momentanés.
2,5 kg calme plat.
3 kg calme plat.
4-5 kg légers frémissements.
6, 7, 8, 9 kg augmentation de l'amplitude des déplacements du liquide.
10 kg geyser et oscillations # 0,6 cm.

Décompression : vers 1,3-1,4 kg, le geyser réapparaît brutalement, avec l'aérosol. Les voies de la montée en pression et de la décompression paraissent assez semblables.

Le fait du remplacement de l'air par le CO^2 modifie légèrement les points singuliers, comme le facteur fréquence dans le cas précédent.

4. CO^2 *:* 960 *kHz*, 50 *W* (fig. 9).

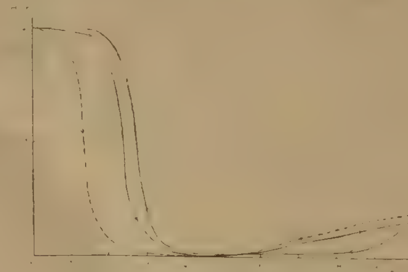


Fig. 9. — Alcool absolu, 960 kHz, 50 W, CO^2.

Mise sous pression :

0 kg geyser de 2-3 cm, aérosol.
1 kg geyser de 2-3 cm, aérosol.
2,5 kg légère diminution de l'amplitude du geyser.
3 kg 1-2 mm.
3,5 kg calme.
4, 5, 6 kg calme.
7 kg légers frémissements momentanés.
8, 9, 10 kg frémissements : 2-3 mm.

Décompression :

10 kg frémissements : 2-3 mm.
8, 7, 6, 5, 4 kg calme.
3,5 kg geyser très fin avec oscillations : 1-2 mm.
3 kg # 0,5 cm.
0, 1, 0 kg 2-2,5 cm.

En comparant la hauteur du geyser en $f(p)$ avec les autres cas, on voit une différence importante, puisque la chute du geyser et sa réapparition ne se manifestent qu'entre 2 et 3 kg.

Remarques : 1.) il est absolument nécessaire, dans le cas du CO^2, de très bien purger le tube de l'air qu'il peut contenir, sinon la courbe de montée en pression, notamment, est fausse. La courbe (*a*) portée dans la figure 9 illustre ce fait.

2.) Avant d'évaluer les hauteurs du geyser, dans tous les cas, on a attendu au moins 4-5 minutes. après une variation de pression. Ce temps est nécessaire pour avoir une bonne stabilisation des amplitudes, puisque le gaz ne se dissout pas instantanément.

3.) Si l'on utilise des gaz ou des liquides contenant des traces d'eau, les mélanges binaires ne se comportent pas exactement comme les corps purs ; il y a des déplacements des points singuliers des courbes ; par exemple, pour le geyser, avec des mélanges alcool-eau, on peut observer qu'à la mise sous pression ou à la décompression, sa hauteur peut atteindre 1,5 à 2 fois la valeur de celle observée à la pression atmosphérique. Ce dernier phénomène se retrouve d'ailleurs si l'on fait les mises sous pression et les décompressions rapidement ; il en est de même pour les bulles de cavitation : celles-ci peuvent réapparaître seulement après le geyser, avec une topographie analogue à celle obtenue à la valeur de la pression atmosphérique, après l'apparition du geyser et vers 1 kg.

Observations générales faites sur le développement des bulles cavitantes et leur répartition dans la colonne d'alcool en fonction de la pression

a) A la pression atmosphérique et sous l'effet des U.S., on a une répartition homogène de nombreuses bulles de cavitation dans tout le volume d'alcool, contenu dans le vase-laboratoire, les plus grosses, ayant quelques dixièmes de mm de diamètre, s'échappent en oscillant quelques instants autour des nœuds de vitesse (fig. 10).


Fig. 10


Fig. 11


Fig. 12

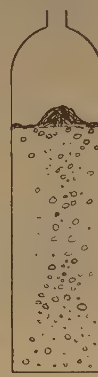

Fig. 13

Schéma du comportement du liquide dans l'éprouvette-laboratoire dans différents cas de mise sous pression ou de décompression pour : alcool absolu et CO^2, à 412 kHz.

Fig. 10. — Pression atmosphérique, aérosol léger.

Fig. 11. — Moment de la diminution du geyser, à la mise sous pression, 1 à 1,2 kg/cm². Avant le calme plat, état d'équilibre après 4 minutes.

Fig. 12. — Montée en pression à 1,5-1,8 kg. Après 4 minutes, calme plat.

Fig. 13. — Montée en pression, 10 kg après 4 minutes.

b) Quelques grammes de pression empêchent les grosses bulles de s'échapper. Le volume moyen des bulles diminue quand on monte la pression, puis elles s'échappent après quelques instants. Elles deviennent aussi beaucoup plus nombreuses. La densité de la répartition des bulles semble toujours homogène.

c) Aux pressions supérieures, correspondant à une modification de l'amplitude du geyser, à sa disparition ou à sa réapparition, on n'a plus une répartition homogène, mais on voit naître un flux de petites bulles, avec un maximum de densité sur l'axe du tube (fig. 11).

d) La distribution des bulles dans la colonne d'alcool au moment précis de la chute ou de la réapparition du geyser est montrée dans la figure 12.

e) Dans la phase de calme plat, les bulles sont extrêmement petites, microscopiques et très nombreuses ; elles s'échappent aussi avec une vitesse plus grande et en oscillant moins longtemps.

f) Après le calme plat, si l'on continue d'augmenter la pression, la surface commence à s'agiter, puis un petit geyser apparaît à nouveau pour atteindre une valeur appréciable vers 9-10 kg ; en même temps, les bulles ont grossi (fig. 13).

g) A la décompression, les différents aspects des bulles sont très nets. Nous les avons représentés dans les figures 14, 15, 16, 17 et 18.


Fig. 14


Fig. 15


Fig. 16

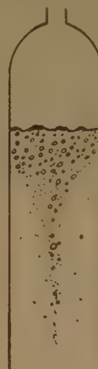

Fig. 17


Fig. 18

Fig. 14, 15, 16, 17 et 18. — Etats correspondants à la réapparition du geyser entre 1,4 et 1 kg, lors de la décompression. Etats d'équilibre entre 9 et 7 kg.

Ajoutons que l'état des bulles (fig. 17) se modifie très brutalement, juste avant la réapparition complète du geyser (fig. 18).

Ce passage discontinu est très distinct et il se fait en une fraction de seconde.

Les neuf figures (19 à 27) présentent les différents stades du phénomène.

h) A la fréquence de 960 kHz, les bulles paraissent plus petites qu'à 412 kHz. Ceci peut sans doute s'expliquer par l'effet bien connu des propriétés de dispersion, à la fréquence de 960 kHz, et de coagulation, à la fréquence de 412 kHz.

A 412 kHz en effet, on voit les petites bulles se gonfler et éclater pour former des bulles plus grosses, dont le diamètre reste évidemment fonction des constantes propres du liquide : viscosité, tension superficielle... de la pression et de la nature du gaz.

i) On sait que sans U.S., l'agitation d'un liquide en présence d'un gaz sous pression augmente sa teneur en gaz dissous. Si on décomprime brutalement, on assiste à l'apparition au sein du liquide de bulles de gaz dissous. Par ses propriétés spécifiques, l'U.S. amplifie notablement la valeur de ce dégazage et modifie sa cinétique.

C. Ether sulfurique.

1. *Air : 960 kHz*, 500 *W*.

Il est d'abord nécessaire de faire remarquer que la hauteur de geyser dans l'éther est plus faible que dans l'alcool. On constate, en effet, au lieu d'un important geyser, comme dans les autres liquides,

Fig. 19, 20, 21 et 22, — Traitement U.S. d'alcool absolu, à 412 kHz, sous pression de CO^2.



Fig. 19. — CO^2 à la pression atmosphérique et U.S.



Fig. 20. — Mise sous pression à 1 kg. Geyser d'amplitude légèrement supérieure à celui de la figure 19, les grosses bulles de cavitation ont disparues.



Fig. 21. — Montée en pression, 5 kg. Calme plat. Aspect du type correspondant à celui de la figure 12.

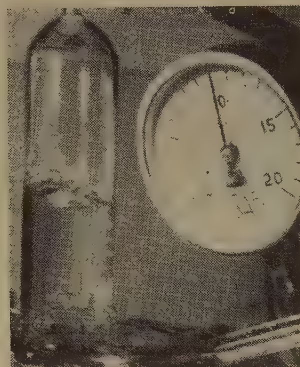


Fig. 22. — Montée en pression 10 kg. Avant l'équilibre.

Fig. 23, 24, 25, 26 et 27. — Traitement U.S. d'alcool absolu, à 412 kHz, sous pression de CO^2.



Fig. 23. — Montée en pression 10 kg. Après l'équilibre.

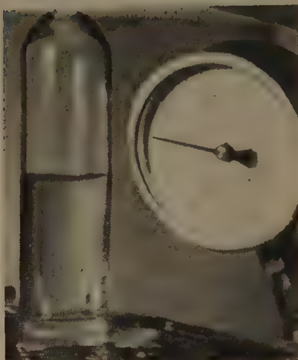


Fig. 24. — Décompression à 5 kg. Avant l'équilibre (10 à 30 s.).

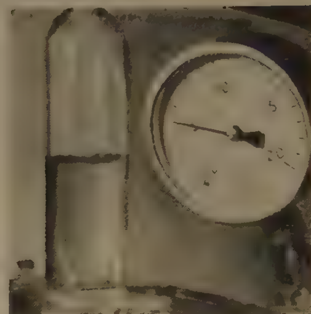


Fig. 25. — Décompression à 5 kg. Après équilibre (1 à 3 minutes).

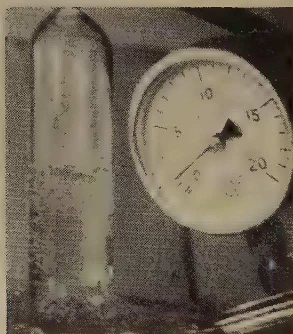




Fig. 26 et 27. — Décompression à 1,4-1,3 kg. Aspect correspondant à celui des figures 16 et 18.

une certaine quantité de petits geysers qui correspondent surtout à de petits soulèvements de l'interface liquide-gaz. On doit noter également un aérosol abondant qui gêne l'observation.

La hauteur du geyser, à la montée et à la descente de la pression est assez semblable.

La chute ou la réapparition se font toutes les deux vers 1,3 kg pour le geyser et vers 1,1 kg pour l'aérosol (fig. 28) (zone hachurée).

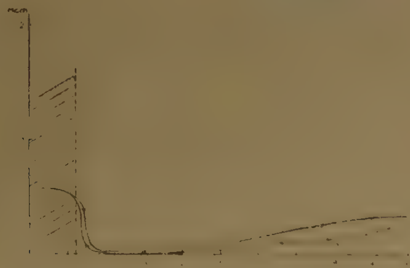


Fig. 28. — Ether sulfurique à 960 kHz, 50 W, Air. Hauteur du geyser (H) en fonction de la pression (P).

Mise sous pression :

0 kg	aérosol très dense, geyser d'environ 5 mm.
1 kg	aérosol très dense, geyser d'environ 5 mm.
1,5 kg	l'aérosol et le geyser disparaissent, très légers tremblements. On n'a plus de grosses bulles, seulement de très petites qui remontent rapidement vers la surface.
2,5 kg	calme plat.
5 kg	la surface est très agitée, tremblements d'environ 1-2 mm.
7 kg	idem., —
10 kg	l'amplitude des tremblements et du geyser est environ de 3-4 mm.

Décompression :

10 kg	geyser et tremblements : 3-4 mm.
6,5 kg	la surface est encore très agitée.
5 kg	surface moins agitée.
3,5 kg	calme plat.
2 kg	calme plat.
1,3 kg	réapparition du geyser.

2. *Air : 412 kHz, 50 W* (fig. 29).



Fig. 29. — Ether sulfurique à 412 kHz, 50 W, Air.

Les points singuliers du geyser et de l'aérosol sont un peu plus bas que ci-dessus et on remarque que pour les pressions supérieures à 3 kg, le geyser est légèrement plus important.

3. *CO^2 : 412 kHz, 50 W* (fig. 30).

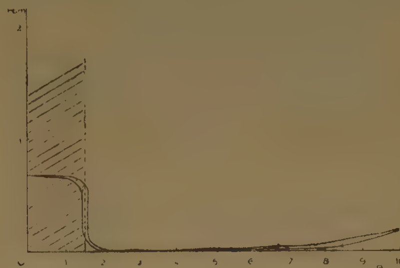


Fig. 30. — Ether sulfurique à 412 kHz, 50 W, CO^2.

Mise sous pression : à 1,4-1,5 kg, on a la chute brutale du geyser et de l'aérosol. L'aérosol est encore assez dense à 1,4 kg, mais a disparu à 1,5 kg.

Décompression : à 1,6-1,7 kg, le geyser réapparaît, l'aérosol vers 1,5 kg.

On remarque donc l'influence de la nature du gaz.

4. *CO^2 : 960 kHz, 50 W* (fig. 31).

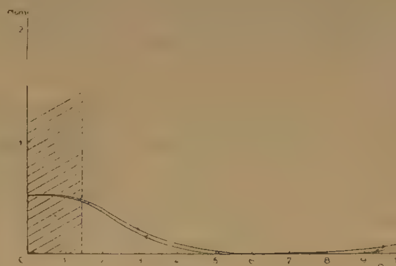


Fig. 31. — Ether sulfurique à 960 kHz, 50 W, CO^2. La zone hachurée correspond à l'aérosol.

Mise sous pression :

0 kg	aérosol très dense, geyser et surface soulevée, 4-5 mm.
1.5 kg	l'aérosol chute très lentement et au bout de 10 minutes, on a encore une légère brume.
1,7 kg	légère brume, geyser et soulèvement # 3 mm.
2,5 kg	geyser et soulèvement # 2 mm.
5 kg	calme plat.
7 kg	calme plat.
10 kg	légers tremblements 1-2 mm.

Décompression :

10 kg légers tremblements 1-2 mn.
7 kg calme plat.
4 kg légers tremblements 1-2 mn.
2 kg geyser et surface soulevée : 3-4 mm.
1,7 kg légère brume, geyser et surface : 3-4 mm.
1,5 kg légère brume, geyser et surface : 3-4 mm.

La montée et la descente de la pression donnent des résultats assez semblables.

Remarques : 1. on retrouve ici la même différence pour l'éther avec le CO^2 et à la fréquence de 960 kHz que celle que l'on avait eu pour l'alcool avec le CO^2 et à 960 kHz (chute lente du geyser).

2. Le point de chute ou de réapparition de l'aérosol dans l'alcool, dans l'éther, etc... précède toujours la chute du geyser. Lorsque la surface est calme, on n'a pas d'aérosol, puisque ce dernier existe seulement lorsqu'il y a un geyser d'amplitude suffisante. On en a des exemples ci-dessus.

D. Huiles.

Le geyser, dans les huiles, est très fin et il est plus important avec le CO^2 qu'avec l'air, pour une puissance ultrasonore donnée.

Nous avons essayé d'évaluer la hauteur du geyser dans l'huile d'arachide neutralisée et dans l'huile de vaseline pure ; pour obtenir une reproduction des mesures dans ces huiles dont la viscosité est très grande, nous avons dû tenir compte des temps nécessaires à la dissolution des gaz aux pressions correspondantes.

Avec l'eau, l'alcool ou l'éther, on pouvait admettre, s'il y avait un déséquilibre apporté par des variations lentes de pression, qu'au bout de 10 minutes au maximum, on avait atteint l'équilibre ; c'est-à-dire que pendant ce temps, le liquide avait reçu la quantité maximum de gaz qu'il lui était possible de dissoudre.

Avec les huiles, il faut attendre des temps très longs, d'au moins 2 heures avant de faire les mesures. Voici quelques cas qui illustrent ce fait :

Huile d'arachide neutralisée

1. *Air : 412 kHz*, 120 *W*.

Au départ des opérations, on peut supposer que l'huile est en équilibre gazeux avec la pression atmosphérique.

Si, comme précédemment, on mesure la hauteur du geyser 10 minutes après chaque variation de pression, on constate que la chute du geyser se produit vers 1 kg et sa réapparition vers 2,5 kg (fig. 32).



Fig. 32. — Huile d'arachide, 412 kHz, 120 W, Air, 10 minutes. Hauteur du geyser (H) en fonction de la pression (P).

Si l'on répète une deuxième fois l'opération, on obtient le retour du geyser vers 1,5 kg (fig. 33).



Fig. 33. — Huile d'arachide, 412 kHz, 120 W, Air, 20 minutes.

2. *Air :* 960 *kHz*, 120 *W*.

A la deuxième opération, on observe la chute et la réapparition du geyser vers 3,5 kg.

Après avoir soumis la colonne d'huile à la pression et aux ultrasons pendant 3 heures au moins, on a obtenu les courbes de la figure 34. Lors des variations

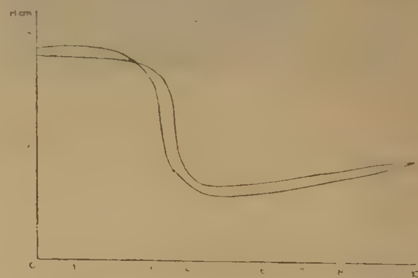


Fig. 34. — Huile d'arachide, 960 kHz, 120 W, Air. 3 heures d'U.S.

de pression, on a un geyser très fin de 4 à 5 cm à la pression atmosphérique ; à partir de 3,5-4 kg jusqu'à

5,5 kg, il n'atteint plus qu'un cm, et à 10 kg, sa valeur est d'environ 2 cm. La décompression est presque identique.

3. CO^2 : 412 *kHz*, 120 *W*.

A la première opération, on a constaté une chute du geyser vers 2 kg et une chute progressive jusqu'à 4 kg, puis ensuite une remontée.

Lors d'autres essais consécutifs, on a trouvé la chute et le retour du geyser vers 4 kg (fig. 35).

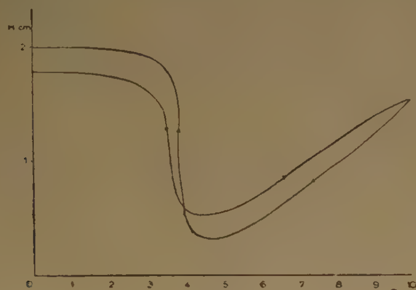


Fig. 35. — Huile d'arachide, 412 kHz, 120 W, CO^2, 3 heures d'U.S

4. CO^2 : 960 *kHz*, 120 *W*.

On a la chute et la réapparition du geyser vers 2,5 kg (fig. 36). L'étude de ces cas montre que :

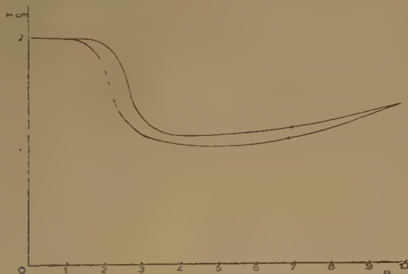


Fig. 36. — Huile d'arachide, 960 kHz, 120 W, CO^2, 3 h. d'U.S.

1. le geyser semble beaucoup moins sensible à la pression, si l'on attend après l'établissement de celle-ci le temps nécessaire à l'équilibre de la dissolution du gaz dans l'huile. On n'obtient plus de calme plat. Toutefois, les points singuliers sont encore assez marqués, surtout si l'on observe en même temps dans la colonne d'huile, l'agitation des bulles et leur diamètre ainsi que les mouvements tourbillonnaires.

2. On peut encore délimiter comme précédemment trois zones de variation de hauteur du geyser. Comme pour les autres liquides, on fait aussi, dans l'huile, les mêmes constatations sur le diamètre des bulles. De 0 kg jusqu'à la chute du geyser, on trouve de petites et de grosses bulles réparties au hasard au sein de tout le liquide ; dans la zone de geyser affaibli, les bulles sont plus petites et plus nombreuses et leurs vitesses de déplacement et d'oscillation sont aussi plus grandes. De plus, dans l'huile, il naît un mouvement tourbillonnaire important qui cesse instantanément à la réapparition du geyser. La vitesse de ce mouvement est aussi plus grande, à la pression correspondant au minimum de la hauteur du geyser ; de nombreuses bulles sont entraînées dans ces tourbillons.

Lors de la descente, même lente, on observe dans l'huile, s'il y a une quantité de gaz dissout suffisante, une abondante mousse apparaissant dans la phase d'affaiblissement du geyser et encore plus abondante avec le CO^2 qu'avec l'air.

Huile de vaseline pure

On a les mêmes difficultés pour la mesure de la hauteur du geyser, puisque la viscosité de cette huile est au moins égale à celle de l'huile d'arachide utilisée. Il apparaît avec ce corps et le CO^2, à 412 kHz, divers phénomènes complémentaires que nous relaterons plus particulièrement.

Au cours des opérations de montée et de descente de la pression, à différentes fréquences (960 à 412 kHz) et avec différents gaz (CO^2, air), nous avons constaté le phénomène suivant :

1. A la fréquence de 412 kHz, 120 W et avec le CO^2, *un très fort trouble* de l'huile de vaseline.

2. Dans tous les autres cas (412, air ; 960, air ; 960, CO^2), l'huile restait parfaitement claire.

3. On avait un maximum d'opacité vers 5 kg, et à 10 kg l'huile redevenait complètement claire, au bout de quelques minutes.

On a pu faire aussi les observations suivantes à 412 kHz et avec le CO^2 :

1. Après plusieurs opérations de montée et de descente de la pression, on arrive à obtenir le trouble de l'huile à la pression atmosphérique, sous l'action des ultrasons.

2. *Premier stade.*

On monte la pression à 10 kg très lentement afin que le gaz ait le temps de se dissoudre et on attend un certain temps à cette valeur pour la même raison.

Au cours de cette opération, l'huile se trouble, et immédiatement à la fin de la montée à 10 kg, l'huile est trouble ; on a un début d'éclaircissement après 12 minutes ; à 15 minutes, le tiers de la colonne d'huile est éclairci et au bout de 20 minutes, l'huile est devenue claire.

(Pour une vitesse de montée plus grande, on a eu évidemment une autre quantité de gaz dissous et les temps obtenus furent plus courts. On a eu un début de clarification au bout de 3 minutes ; à 8 minutes, la moitié supérieure de la colonne d'huile était claire et après 12 minutes, l'huile était complètement claire.)

Deuxième stade.

Après avoir attendu le temps nécessaire à l'éclaircissement de l'huile à 10 atm., on a décomprimé brutalement jusqu'à la pression atmosphérique. Au cours de cette décompression, le tube s'est rempli de mousse et à la fin de celle-ci, à 0 kg, l'huile était encore très claire.

Après 15 minutes, on commença à voir un léger trouble et après 30 minutes, l'huile était complètement trouble.

Remarques : 1. Il est indiscutable que la nature du gaz intervient au premier chef dans cette émulsion puisque l'air dans les mêmes conditions d'intensité ultrasonore et à la même fréquence ne provoque aucune modification.

2. Le fait que la fréquence de 960 kHz n'ait pas formé d'émulsion même avec le CO^2 ne veut pas forcément dire que cette fréquence n'est pas capable d'en produire, car l'intensité ultrasonore intervient aussi largement. En effet, pour une puissance ultrasonore du générateur d'environ de moitié (à 412 kHz et CO^2) de celle utilisée pour l'émulsion, nous n'avons eu aucune trace de trouble.

Or, même si les deux générateurs travaillant aux deux fréquences de 960 et 412 kHz avaient des puissances de sortie identiques, le fait d'utiliser le même tube contenant l'huile, d'épaisseur invariable, favorisait inévitablement l'une des fréquences (412 kHz).

De nouveaux essais, entrepris avec d'autres tubes, à la fréquence de 960 kHz ont confirmé ce résultat en ne donnant aucune émulsion.

Il semble donc que l'on puisse conclure que la nature du gaz et la fréquence sont intervenues pour la formation de l'émulsion.

E. Observations générales faites sur la reproduction de ces phénomènes sur l'eau, l'IK, l'alcool...

1. *Le temps n'intervient pas dans la modification des états.*

En effet, si par exemple, après avoir monté la pression jusqu'à 10 atm., on effectue la décompression jusque dans la zone calme, c'est-à-dire par exemple vers 3-4 atm. pour l'IK, et que l'on arrête l'émission ultrasonore pendant un laps de temps important, on a toujours le même calme lorsque l'on reprend le même régime de puissance ultrasonore.

2. *L'irradiation ultrasonore n'est pas nécessaire pendant que l'on effectue les cycles de pression ou de décompression.*

On trouve la même amplitude des phénomènes décrits, que l'on effectue les cycles de pression avec ou sans les ultrasons, seule la pression et le chemin parcouru (montée ou descente) interviennent ; toutefois, il faut attendre quelques instants pour que le gaz ait quand même le temps de se dissoudre.

3. *Les phénomènes sont amplifiés si l'on effectue des cycles compliqués.*

Si l'on ne monte la pression qu'à 5 kg par exemple et que l'on décomprime, on n'arrive pas à la disparition complète du geyser, la zone calme n'existe pas, car il subsiste toujours des remous et un petit geyser.

Si l'on remonte la pression avant que réapparaisse le geyser à sa valeur initiale, par exemple vers 2 kg pour l'IK, le geyser croît alors progressivement et il est plus important qu'il ne devrait être si l'on avait monté la pression normalement et, à 10 kg, il est très important et légèrement supérieur à celui de la pression atmosphérique.

Egalement à partir de 6-7 kg, on rencontre le plus souvent les oscillations et l'augmentation de la hauteur du geyser dans la troisième zone.

On fera remarquer ici que toutes ces constatations de hauteur de geyser en fonction de la pression, de genèse et de cinétique des bulles ne sont valables que pour les conditions de fréquence, de puissance, de la nature du liquide et du gaz en présence. Pour pénétrer plus à fond dans ces processus de formation, on a pensé que la mesure de l'intensité ultrasonore à l'intérieur même du tube contenant le liquide à étudier, fournirait aussi quelques bases intéressantes aux explications ultérieures. Pour étudier ce champ ultrasonore, on a utilisé un thermocouple.

4. Parmi les facteurs responsables des points singuliers que nous avons décrits, la quantité de gaz dissous est probablement l'un des plus importants [nous rappelons d'ailleurs toute la valeur qu'attribuent aux gaz dissous Dognon et Simonot dans leur interprétation des phénomènes de cavitation et d'hémolyse ([13], [14])].

Il est probable que la perméabilité du liquide aux U.S. et par conséquent leur vitesse, leur absorption, leur coefficient de réflexion sont fonction de la quantité et de la nature des gaz dissous, ce qui peut nous orienter pour l'explication de ces phénomènes.

2. Mesure au thermocouple du champ ultrasonore.

Le thermocouple était toujours placé dans l'axe et au fond du vase-laboratoire.

On devrait évidemment relever l'intensité ultrasonore, dans différents plans de la colonne du liquide contenu dans le tube (plan de la surface de séparation liquide-gaz, plan médian et le fond, par exemple) mais jusqu'à présent presque toutes nos mesures ont été faites le thermocouple étant au fond.

Le thermocouple était relié à un galvanomètre très sensible, shunté pour permettre les lectures dans l'alcool et l'éther, l'absorption des ultrasons dans ces deux liquides étant relativement beaucoup plus faible que dans l'IK ou l'huile.

Nous n'exposerons ici que deux cas différents, de fréquence et gaz, puisque les courbes de l'intensité ultrasonore dans les divers liquides, sont très semblables à celles déjà obtenues pour la hauteur du geyser ; elles viennent encore souligner les points singuliers précédemment trouvés et elles donnent une idée de la valeur relative de l'intensité ultrasonore en $f(p)$ (tableaux I et II).

TABLEAU I

2. *Mesure au thermocouple du champ ultrasonore.*

A. ALCOOL ABSOLU.

1. *Air* - 412 *kHz*, 50 *W* (fig. 37).

a) Mise sous pression.

Pression en kg/cm²	Temps	Lecture au galvanomètre en µA	Observation du geyser
1		56	2-3 cm.
1	0 30'' 3'	15 8 8	très petites oscillations de la surface du liquide.
2	0 30'' 3'	30 15 8	geyser 5-6 mm. disparition du geyser. tremblements # 1 mm.
3	0 3'	20 8	tremblements. tremblements.
5	0 3'	40 14-15	geyser et oscillations : 1 cm. geyser et oscillations : 3-4 mm.
8	0 3'	50 19-20	geyser et oscillations : 1 cm. geyser et oscillations : 6-7 mm.
10	0 3'	50 22-23	geyser et oscillations : 1 cm. geyser et oscillations : 7-8 mm.

b) Décompression.

Pression en kg/cm²	Temps	Lecture au galvanomètre en µA	Observation du geyser
10		23	7-8 mm.
5	0 3'	12 10-11	tremblements et oscillations : 2-3 mm.
3	0 3'	8 7 - 8	tremblements : 1 mm. tremblements : 1 mm.
1,5	0 3'	10 8 - 9	presque calme plat. presque calme plat.
1	0 12'	11 12	réapparition du geyser.
0		56-57	2 cm.

TABLEAU II

B. ETHER.

1. CO^2, 412 *kHz*, 50 *W* (fig. 38).

a) Mise sous pression.

Pression en kg/cm²	Temps	Lecture au galvanomètre en µA	Observation du geyser
0		40	aérosol et geyser invisible.
0,500	0 30'' 3'	50 38-40 38-40	aérosol et geyser invisible.
1	0 30'' 3'	45 38-40 29-30	aérosol et geyser # 5 mm.
1,5	0 3'	15 10-13	geyser # 1 mm.
3	0 3'	10 7 - 8	geyser : 2-3 mm. calme plat.
5	0 3'	20 9	geyser : 3-4 mm. calme plat.
7	0 3'	20 8 - 9	geyser : 3-4 mm. calme plat.
10	0 3'	35 11-12	geyser : 3-4 mm. légers tremblements.

b) Décompression.

Pression en kg/cm²	Temps	Lecture au galvanomètre en μA	Observation du geyser
10		11-12	légers tremblements.
7	0 3'	7 9-10	calme plat.
5	0 3'	9 9	calme plat.
3	0 3'	8 - 9 8 - 9	calme plat.
1,5	0 3'	20 21-22	geyser : 2-3 mm.
1,4	0 3'	22-23 25-26	aérosol très dense.
1	0 3'	28-30 32	aérosol très dense.
0		42-43	aérosol très dense.

Remarque : on a utilisé aussi un autre type de thermocouple, la soudure froide étant extérieure au tube ; les mesures ont abouti aux mêmes types de courbes et l'on avait en plus des petites fluctuations, dues à des éléments non compensés.

Pour comparer facilement la forme de la courbe de hauteur de geyser et celle de l'intensité ultrasonore, on a porté, pour les deux cas, ces deux courbes sur la même figure (fig. 37 et 38).

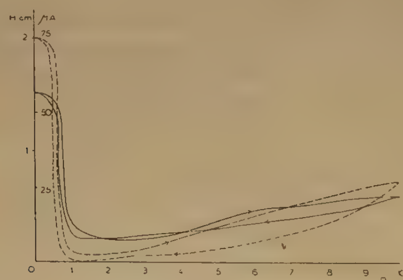


Fig. 37. — Dans l'alcool absolu, 412 kHz, 50 W, Air. Intensité ultrasonore (———) et hauteur du geyser (- - - -).

3. Variations du rendement dans l'oxydation de l'IK en fonction de la pression ou de la décompression.

C'est en voulant vérifier la valeur des hypothèses actuelles concernant le mécanisme de l'oxydation par les ultrasons que nous avons été amenés à constater et à étudier les phénomènes décrits précédemment.



Fig. 38. — Dans l'éther sulfurique, 412 kHz, 50 W, CO^2.

On admet, en effet, que les effets chimiques des U.S. sur l'eau ou l'iodure de potassium sont annulés en présence d'éther [PRUDHOMME et GRABAR (7), BRESLER (8)]. En effet, selon l'opinion de ces derniers auteurs, en présence d'un corps à forte tension de vapeur, comme l'éther, le diamètre des bulles cavitantes deviendrait trop grand pour que les charges électriques qui se répartissent à la surface de la bulle se recombinent en ionisant les gaz et la vapeur d'eau. S'il ne s'agissait que du diamètre de ces bulles cavitantes, nous pouvions penser que l'on pourrait les ramener à une dimension normale par une surpression égale à la tension de vapeur de l'éther. C'est cette hypothèse que nous avons voulu vérifier.

A. OXYDATION DE L'IK EN PRÉSENCE D'ÉTHER ET SOUS ATMOSPHÈRE COMPRIMÉE.

Nous avons procédé comme suit : puissance ultrasonore # 5 W/cm², fréquence 960 kHz, air.

On a irradié une solution (IK à 5 % + éther chimiquement pur # 5 ‰) à 0 kg d'abord, pendant 40 minutes et on n'a observé aucune libération d'iode, ce qui confirme les résultats de PRUDHOMME. La même solution soumise à une pression de 7 kg pendant le même temps nous a donné, par contre, une importante libération d'iode, manifestée par une coloration jaune, mesurable au colorimètre. Celle-ci est cependant toujours inférieure à la quantité d'iode dégagée dans les mêmes conditions sans éther.

On a essayé diverses quantités d'éther et l'on est arrivé à la conclusion suivante :

« *La coloration obtenue est une fonction croissante de la pression pour une quantité d'éther croissante* ».

Ainsi, par exemple, si pour une quantité d'éther donnée, on arrive à une coloration déterminée, pour un temps d'ultrasonnation constant, à partir de 4 kg, en utilisant une plus grande quantité d'éther, la coloration n'apparaîtra que vers 7-8 kg.

Si la quantité d'éther est très faible, on peut arriver à observer une coloration à la pression atmosphérique et le fait de comprimer la solution à 1-2 kg seulement, donnera une oxydation beaucoup plus grande, au bout du même temps d'ultrasonnation.

Avec une quantité d'éther trop grande, et compte tenu des limites de pression (10-15 kg) pouvant être admises avec le vase-laboratoire, on n'a pu avoir de coloration.

On remarquera que ces expériences confirment partiellement l'hypothèse de PRUDHOMME (9), car dans tous les cas étudiés ci-dessus, la pression extérieure était toujours très supérieure à la tension de vapeur de la quantité d'éther ajoutée au liquide. Il y a donc encore une série d'inconnues dans l'interprétation des mécanismes de l'oxydation malgré nos observations.

B. RÉSULTATS D'OXYDATION DE LA SOLUTION D'IK. SEUL EN $f(p)$.

Les mesures faites au colorimètre sont traduites en densité optique. Les conditions de travail sont les mêmes que ci-dessus, toutefois la solution d'I.K. était à 15 % et le temps d'irradiation de 10 minutes. On a étudié l'oxydation à la montée et à la descente de la pression, aux fréquences de 412 kHz et 960 kHz, pour une puissance ultrasonore constante.

On doit faire immédiatement quelques remarques sur l'utilisation de la pression. En s'appuyant sur les observations faites sur la reproduction des phénomènes décrits ci-dessus, à savoir que le phénomène se retrouvait identique à lui-même dans le parcours des cycles de pression, avec ou sans U.S., au bout de quelques instants, on montait la pression à sa valeur d'utilisation et on attendait un temps constant supérieur au temps normal nécessaire à l'équilibre, pour être sûr de se trouver dans les meilleures conditions ; ceci afin d'éviter de compter comme temps actif, le temps plus ou moins variable de la montée ou de la descente de la pression et de l'équilibre.

A la montée, on laissait la solution d'IK pendant 12 minutes sous la pression désirée avant de l'ultrasonner ; à la descente, on soumettait l'IK pendant 6 minutes à la pression maintenue à 10 kg et les six autres minutes à la pression d'ultrasonnation ; on traitait ensuite pendant le temps constant de 10 minutes.

Les résultats sont traduits par les courbes de la figure 39, en densité optique, en $f(p)$.

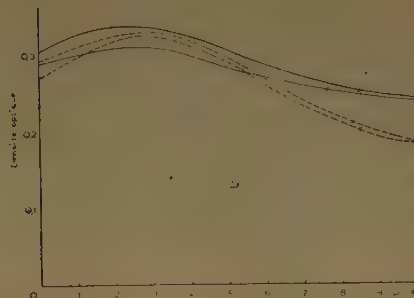


Fig. 39. — Densité optique de la solution d'IK. à 15 %, irradiation U.S. de 10 minutes, en fonction de la pression ou de la décompression, Air. (————) 960 kHz, (- - - -) 412 kHz.

Ces courbes montrent que la pression modifie le rendement de l'oxydation de l'IK. Par certains points, elles sont curieuses et assez inattendues, puisque le maximum d'oxydation qui est vers 2,5-3 kg se produit juste après le point de la chute du geyser, moment ou la surface du liquide devient calme, c'est-à-dire lorsque la pression de radiation est à son minimum ; c'est aussi à ce niveau que les bulles de cavitation sont les plus petites et les plus nombreuses.

Les deux fréquences donnent des résultats assez semblables et la montée est très comparable à la descente.

4. Variations du phénomène de luminescence en $f(p)$.

L'oxydation et la luminescence étant plus ou moins liées, puisque les deux phénomènes s'expliquent en partant de l'hypothèse des charges des bulles de cavitation, il était intéressant de noter ce que cette dernière devenait en $f(p)$; nous avons utilisé une solution de luminol à 0,01 % dans l'eau, contenant 0,05 % de carbonate de soude [PRUDHOMME (10)].

La puissance ultrasonore était environ 100 W et la fréquence 960 kHz.

A. On a été amené à vérifier, comme pour l'oxydation, que l'éther annulait la luminescence à la pression atmosphérique et réapparaissait lorsque l'on soumettait la solution (IK + éther) à une pression d'air.

Par exemple, avec quelques gouttes d'éther, dans 40 cc de la solution de luminol, on a fait réapparaître la luminescence vers 3,5 kg et elle s'est maintenue jusqu'à 10 kg.

Le point de réapparition était probablement aussi fonction de la quantité d'éther et de l'énergie ultrasonore à la fréquence donnée.

B. Avec la solution de luminol sans éther, on a constaté que la luminescence existait toujours, quelle que soit la pression. Nos seules observations visuelles ne nous permettent pas de traduire ici une loi de la luminescence en $f(p)$, car la forme du volume luminescent est variable dans le vase-laboratoire en fonction de la pression. On devra faire appel à la technique des photocompteurs (PRUDHOMME et BUSSO ([11])] pour déterminer l'intensité du rayonnement.

En effet, en montant la pression ou en la descendant on remarque que :

1. De 0 à 4-5 kg, la luminescence est toute entière répartie dans la solution avec la même intensité en tous points.

2. De 5 à 7 kg, la luminescence se concentre dans un faisceau en forme de fontaine qui est de plus en plus lumineux ; il se détache alors sur le reste de la solution dont la luminescence moyenne est plus faible que dans la zone centrale.

3. De 7 à 10-11 kg, le faisceau s'étire progressivement pour finir filiforme, sur l'axe du tube, correspondant probablement à la zone du maximum d'intensité ultrasonore.

Discussion sur les phénomènes d'oxydation et de luminescence obtenus sous pression en présence d'éther.

Il était admis jusqu'à maintenant, d'après les travaux de PRUDHOMME ([7], [8], [9], [10], [11]), que :

1. En présence d'éther sulfurique, les effets chimiques d'oxydation et la luminescence était supprimés. Nous avons retrouvé ce fait à la pression atmosphérique.

2. D'après POLOTSKY ([12]), au-delà de 3 kg de pression, la luminescence n'existait plus.

Nous avons maintenant bien prouvé qu'avec une énergie ultrasonore suffisante et une pression adéquate, on obtenait à la fois les effets chimiques et la luminescence, malgré la présence d'éther.

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

Il serait assez tentant de penser que tous les nouveaux phénomènes que nous avons observés dans les liquides soumis à des pressions de gaz divers : hauteur du geyser, pression de radiation... qui sont liés et créés par la cavitation et qui dépendent évidemment des milieux en présence, de l'énergie ultrasonore, etc... puissent se traduire en fonction de la pression ou de la décompression par des lois assez générales.

Il est peu probable que, dans les conditions expérimentales décrites, les propriétés du liquide changent ; le phénomène d'hystérésis que l'on observe ne paraît guère pouvoir s'expliquer que par les variations de la solubilité des gaz, le système se saturant lors de la mise sous pression, et à la décompression, il y a dégazage.

L'inversion constatée entre la hauteur du geyser et l'action chimique des U.S. paraît liée à la cavitation de gaz, bien que, dans la zone de calme plat, l'énergie U.S. soit au minimum, comme s'il y avait réflexion des U.S. par le liquide.

Pour qu'une telle réflexion soit possible, il faut admettre la présence d'un écran qui pourrait être constitué par de très nombreuses bulles microscopiques, dites de cavitation de gaz, ce qu'il sera peut-être possible de vérifier ultérieurement par visualisation optique.

Etant donné l'analogie de phénomènes acoustiques avec ceux que l'on peut obtenir avec la lumière, on pourrait concevoir une certaine explication provisoire des faits précédents, qui aurait du moins le mérite d'être génératrice de nouvelles expériences.

Assimilons la présence des microbulles de cavitation à celle de microgouttes de brouillard, et le train d'ondes U.S. a un faisceau lumineux. La pression ou la décompression (jouant essentiellement sur le diamètre et sur le nombre des bulles de cavitation, et probablement aussi sur leur durée de vie moyenne en les faisant passer rapidement au stade de bulles pulsantes à grand diamètre si la décompression est rapide), provoquent soit des effets de brouillard, soit des effets de coalescence, arrêtant dans le premier cas le geyser, avec augmentation des effets chimiques par suite du grand nombre de bulles cavitantes (actives) et dans l'autre cas, passage des U.S. avec réapparition du geyser lors des coalescences (les bulles pulsantes étant de grand diamètre).

Dans l'état actuel de nos recherches, nous ne pouvons encore tenter de formuler d'autres hypothèses explicatives de l'action de la pression ou de la décompression d'un gaz sur les actions physicochimiques des ultrasons sur un liquide donné.

Cependant, ces premiers résultats montrent l'intérêt que peut présenter pour les applications physicochimiques des U.S. et l'étude des mécanismes d'action des U.S. sur certaines réactions : oxydation, émulsification... la connaissance des conséquences d'un paramètre facilement utilisable, la pression d'un gaz.

(*) Nous adressons nos remerciements à MM. DOGNON, LUCAS et PRUDHOMME, et à Mlle SIMONOT pour avoir bien voulu discuter avec nous divers points de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Busnel (R. G.) et Picard (D.). — *C. R. Acad. Sci.* (1952), **235,** 1217-1220.

(2) Busnel (R. G.), Picard (D.) et Bouzigues (H.). — *J. Chimie Phys.* (1953), **50,** 97-101.

(3) Prudhomme (R. O.), Picard (D.) et Busnel (R. G.). — *J. Chimie Phys.* (1953), **50,** 107-108.

(4) Busnel (R. G.) et Picard (D.). — *J. Chimie Phys.* (1953), **50,** 102-106.

(5) Ots (I.). — *Soc. Belge de Physiother.* (1952), séance du 24 février, 23 pages.

(6) Bergmann (L.). — *Der Ultraschall* (p. 129), 1949, Hirzel Verlag Ed., Zurich.

(7) Prudhomme (R. O.) et Grabar (P.). — *J. Chimie Phys.* (1949), **46,** 323-331.

(8) Bresler (S.). — *Acta Physiochim. U.R.S.S.* (1940), **12,** 323-326.

(9) Prudhomme (R. O.), Grabar (P.). — *C. R. Acad. Sci.* (1948), **226,** 1821.

(10) Prudhomme (R. O.). — *J. Chimie Phys.* (1949), **46,** 318-322.

(11) Prudhomme (R. O.) et Busso (G. H.). — *C. R. Acad. Sci.* (1952), **235,** 1486-1488.

(12) Polotzky (I. G.). — *J. chim. Phys. U.R.S.S.* (1948), **22,** 787-791.

(13) Dognon (A.) et Simonot (Y.). — *C. R. Acad. Sci.* (1951), **232,** 2011-2012.

(14) Dognon (A.). — *J. Radiol. et Electrol.* (1951), **32,** 601-605.

EDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Bulletin Analytique, (voir au verso).

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France........... 1.200 frs — Etranger........... 1.500 frs
VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 frs (prix du tome).
Tome VI (1954) imprimé .... 400 frs

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle Cauchois : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 frs
Francon : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 frs
Freymann : *Spectre infra-rouge et structure moléculaire*	200 frs
Surugue : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée ; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 frs
cartonné	2.000 frs
Tome III broché	2.700 frs
cartonné	3.000 frs
Terroine : *La synthèse protéique*	3.200 frs
Vacher : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 frs

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Echanges isotopiques et structure moléculaire.........................	700 frs
XX.	La combustion du carbone	1.800 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine........................	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
LIII.	Etudes des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs........	en préparation
LVI.	La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 frs
XI.	La structure chimique des protéines	500 frs
X.	La chimie des hautes températures................................	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique	600 frs
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 frs

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 45, rue d'Ulm, Paris (Ve).
C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : ODÉon 81-95.

CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE, VISCOSITÉ ET DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE

Mémoire 10. - Relation entre les coefficients de ces phénomènes et l'équation de Maxwell.

par LÉONIDE ANDRUSSOW
Paris

Manuscrit reçu le 4-11-54

SOMMAIRE

Pour les gaz purs, les formules simples concernant le facteur K de MAXWELL (équation 1) sont en concordance avec les données expérimentales : $K = \gamma^2$ pour les molécules ou $K = 0{,}893\gamma^2$ pour les atomes ; alors, le facteur modifié $K' = \gamma$ ou $K = 0{,}893\gamma$ a été proposé. L'hydrogène moléculaire présente aux températures basses un domaine de transition : molécules-atomes. Par contre, les équations d'EUCKEN, nonobstant cette différence, donnent des écarts jusqu'à 3,4 % au maximum (dans le cas des gaz biatomiques). L'interprétation d'EUCKEN n'explique pas le caractère du rapport de coefficients de la conductibilité thermique et de la viscosité. Ce rapport se forme, dans le cas de mélanges gazeux, parfois d'une manière très complexe ; néanmoins, on peut calculer ce rapport en utilisant la moyenne géométrique des poids moléculaires et en considérant la différence de la distance cinétique de chocs des composants.

Enfin, on trouve un résumé bref concernant le domaine de la transition gaz-liquide, de même concernant les équations proposées pour la viscosité des mélanges binaires.

A. Considérations générales.

Les coefficients de viscosité se trouvent établis expérimentalement avec une précision considérable, tandis que les coefficients de conductibilité thermique se trouvent déterminés d'une manière nettement moins précise. En plus, étant donné l'exactitude des méthodes, les constantes viscosimétriques furent publiées pour un très grand nombre de substances. Or, la possibilité de caractériser la conductibilité thermique d'un corps quelconque, d'après sa viscosité, présente une importance évidente. MAXWELL ([31]) avait établi dans ce domaine une formule (1) qui paraît être la plus connue. Le facteur K de MAXWELL peut être présenté d'une manière très simple pour le cas des gaz purs (voir ([2]), mémoire 5). La conductibilité thermique en phase gazeuse se rapporte habituellement à *pression constante*, son coefficient est λ_p. Mais évidemment, le coefficient λ_v au volume constant doit être également pris en considération, par exemple dans le cas d'un échange de chaleur à travers une couche gazeuse large, mais très fine (entre deux plateaux métalliques). De même que pour la chaleur spécifique, les coefficients de conductibilité thermique de gaz peuvent être précisés par les index *p* ou *v*. Cette indication souligne le caractère spécial de la phase gazeuse ; de plus, la désignation sans index peut être réservée pour d'autres usages, par exemple pour le parcours moyen des molécules, pour la conductibilité électrique.

Actuellement, il s'agit de préciser en quoi consiste la différence entre les formules établies dans nos mémoires précédents et l'interprétation d'EUCKEN ([12], [13], [14]) concernant l'équation (1) de MAXWELL :

$$\frac{\lambda_p\, M}{\eta\, C_v} = K \qquad (1)$$

η = coefficient de viscosité, M = poids moléculaire, C_v = chaleur spécifique d'une molécule à volume constant. Le facteur K a été considéré d'abord comme indépendant de la température ; sa valeur est environ 2,5 pour les atomes et entre 1,96 et 1,00 pour les molécules (biatomiques-polyatomiques).

Dans le cas d'un gaz parfait, la chaleur moléculaire peut être présentée comme $C_v = 22.414\ c'_v$, où c'_v = la chaleur spécifique d'un centimètre cube de gaz à 0° C et 1 atmosphère. Etant donné que $c'_p/c'_v = \gamma$ est le rapport entre la chaleur spécifique à pression constante et à volume constant, il en résulte :

$$\frac{\lambda_p\, M}{\eta\, 22414\, c'_v} = \frac{\lambda_p\, \rho\, \gamma}{\eta\, c'_p} = K \qquad (2)$$

où ρ = la densité à 0° C et 1 atmosphère d'un gaz parfait. En divisant les deux membres de cette équation par γ, on obtient un facteur modifié K' :

$$\frac{\lambda_p\, \rho}{\eta\, c'_p} = K' \qquad (3)$$

En bien des cas, on peut envisager ce facteur modifié de MAXWELL K' comme prépondérant, car sa dépendance de la température est moins accentuée que chez le facteur K. Cette dépendance peut être

expliquée d'une manière très simple, un peu différente de celle donnée dans nos mémoires 5 et 8. En effet, la relation connue entre les coefficients de viscosité et d'autodiffusion D_{jj} d'un gaz parfait selon l'équation (4) :

$$D_{jj}\ \rho = \eta\ \varepsilon \qquad (4)$$

avec un facteur de la proportionnalité ε nous mène à l'équation (5) :

$$\eta = \frac{D_{jj}\ \rho}{\varepsilon} = D_{jj}\ \rho\ \xi \qquad (5)$$

où ξ = « nombre de viscosité » d'un gaz parfait ($\xi = 1/\varepsilon$).

Par substitution, d'après l'équation (5), on obtient l'équation :

$$(2') \quad \frac{\lambda_p\ \gamma\ \rho}{\eta\ c'_p} = \frac{\lambda_p\ \gamma\ \rho}{D_{jj}\ \xi\ \rho\ c'_p} = \frac{\lambda_p\ \gamma}{D_{jj}\ \xi\ c'_p}$$

D'autre part, le coefficient de la conductibilité thermique λ_p peut être présenté de même comme une fonction d'autodiffusion (voir mémoires 5, 6, 7 et 9) par l'équation :

$$\lambda_p = f_\lambda^x\ D_{jj}\ \psi\ c'_p \qquad (6)$$

avec ψ appelé « nombre de conductibilité thermique ». Les nombres ψ et ξ (sans dimension) se trouvent en relation avec le phénomène d'accommodation d'un gaz.

Aux températures ordinaires et surtout aux températures élevées, la valeur du facteur f_λ^x n'est pas considérable et peut être envisagée comme une correction faible de l'ordre de 1,0033, abaissant avec l'augmentation de la température. Le coefficient de conductibilité λ_p est défini par une chute de température d'un degré C par centimètre et par centimètre carré de surface perpendiculaire à la direction de flux de la chaleur. Donc, le coefficient λ_p se rapporte à un centimètre cube, contenant $2{,}704.10^{19}$ molécules d'un gaz parfait à 0° C et 1 atmosphère. Ce nombre de molécules et, par conséquent, leur chaleur spécifique c'_p, diminue quand la pression baisse, tandis que le coefficient d'autodiffusion augmente dans la même proportion. Or, l'équation (6) indique l'indépendance de λ_p de la pression dans le cas d'un gaz parfait.

La conductibilité thermique d'un gaz peut être envisagé comme une diffusion de deux sortes de molécules j et k qui, selon la définition, se diffèrent d'un degré seulement à une distance d'un centimètre. Une chute de la concentration dc_j/dx (ainsi que, en sens contraire, dc_k/dx) établit une chute semblable de la température. Par conséquent, le coefficient D_{jk} de la diffusion doit être pris en considération. L'inverse de ce coefficient est présenté par l'équation (7) :

$$\frac{1}{D_{jk}} = \frac{0{,}5}{D_{jj}} + \frac{0{,}5}{D_{kk}} \qquad (7)$$

car les molécules j et k possèdent le cas échéant le même poids moléculaire M_j et la même distance cinétique de choc $V_j^{1/3}$ (comme fonction du volume V_{jk}, voir mémoire 7). On a alors, aux températures absolues T et T + 1, entre les coefficients d'autodiffusion D_{jj} et D_{kk} de deux molécules, la relation :

$$D_{kk} = D_{jj}\left(\frac{T+1}{T}\right)^x$$

où x est l'exposant vrai du coefficient thermique de diffusion à la température T.

En introduisant cette valeur du coefficient D_{kk} dans l'équation (7), on obtient :

$$\frac{1}{D_{jk}} = \frac{0{,}5}{D_{jj}} + \frac{0{,}5\ T^x}{D_{jj}(T+1)^x}$$

et :

$$D_{jk} = \frac{2\ (T+1)^x}{(T+1)^x + T^x}\ D_{jj} = f_\lambda^x\ D_{jj} \qquad (8)$$

En plus, en tenant compte du nombre de conductibilité ψ et de la chaleur spécifique c'_p d'un centimètre cube de gaz (à 0° C et 1 atm.) on arrive à l'équation (6) déjà mentionnée.

Les coefficients d'autodiffusion ne sont mesurés que dans quelques cas. Néanmoins, ils peuvent être évalués avec une précision considérable par les équations établies précédemment (mémoires 1 et 3), par exemple (pour 1 atm. à 0° C) :

$$D_{jj} = \frac{4{.}3\ (1 + \sqrt{2\ M_j})}{V_j^{2/3}\ M_j}\ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \qquad (9)$$

Le rapport entre les nombres ψ et ξ se présente, dans les cas des molécules, comme suit :

$$\frac{\psi}{\xi} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \text{ou} \quad \psi = \gamma\ \xi \qquad (10)$$

Il fut vérifié dans nombre de cas et paraît être très important.

L'absence de rotation et d'oscillation dans le cas des atomes (et de l'hydrogène aux températures très basses) provoque une diminution de la valeur du nombre ψ ; un facteur a_γ doit être considéré de valeur d'environ $a_\gamma = 0{,}89$ (cette valeur résulte des données expérimentales concernant les gaz rares).

Etant donné que le facteur f_λ^x (équ. 8) à 0° C se fixe en moyenne vers 1,0032 (et moins aux températures plus élevées), la multiplication par $a_\gamma = 0{,}89$ conduit à l'équation (11) :

$$\psi = 0{,}893\ \gamma\ \xi \qquad (11)$$

valable pour les atomes.

A cause de l'importance du rapport γ pour tous les calculs en ce qui concerne la relation entre la conductibilité et la viscosité, les valeurs de la chaleur spécifique ainsi que ses coefficients thermiques (ou

bien ses exposants) furent établis dans nos mémoires antérieurs pour un certain nombre de gaz. Même dans le cas des molécules biatomiques, ces exposants ne sont pas négligeables. Par exemple, l'exposant moyen v de γ pour l'azote peut être présenté par l'équation $v = -0{,}01 - 0.04.10^{-4}\, t$, tandis que pour le méthane par l'équation $v = -0.19 + 1{,}1.10^{-4}\, t$ (t en °C).

Les équations (6) et (10) ou (11) permettent de transformer l'équation (2') de la manière suivante :

$$K = \frac{\lambda_p M}{\eta C_v} = \frac{\lambda_p \rho \gamma}{\eta c'_p} = \frac{D_{jj} \psi c'_p \rho \gamma}{D_{jj} \xi c'_p \rho} = \frac{\psi}{\xi} \gamma = \gamma^2 \qquad (12)$$

pour les molécules (en négligeant le facteur f^x_λ). Etant donné que pour les gaz parfaits $C_p = C_v + R$ et $\gamma = C_p/C_v = (C_v + R)/C_v$, l'équation (12) mène à :

$$K = \frac{\lambda_p M}{\eta C_v} = \left(\frac{C_v + R}{C_v}\right)^2 = \left(1 + \frac{R}{C_v}\right)^2 = 1 + \frac{2R}{C_v} + \left(\frac{R}{C_v}\right)^2 \qquad (12')$$

Comme $R = 1{,}9865$, on obtient :

$$K = 1 + \frac{3{,}973}{C_v} + \frac{3{,}946}{C_v^2} \qquad (13)$$

Dans le cas des *atomes*, on arrive à la formule :

$$K = 0{,}893\ \gamma^2 \qquad (14)$$

soit :

$$K = 0{,}893 \left(1 + \frac{2R + R^2/C_v}{C_v}\right) = 1 + \frac{0{,}893(2R + R^2/C_v) - 0{,}107\ C_v}{C_v} \qquad (14')$$

En substituant C_v par sa valeur ($C_v = 2{,}98$) au numérateur, on a pour les atomes :

$$K = 1 + \frac{4{,}464}{C_v} \qquad (15)$$

B. Equation d'Eucken et la relation $a_\gamma \gamma^2$.

La dernière équation (15), valable *seulement* pour les *atomes* est pratiquement identique à l'équation (16) proposée par Eucken ([12], [13], [14]) pour tous les gaz, que ce soit des atomes ou des molécules :

$$K = \frac{\lambda_p M}{\eta C_v} = 1 + \frac{4{,}47}{C_v} \qquad (16)$$

Or, les données expérimentales ne confirment cette équation que dans le cas des atomes. Il faut signaler que pour les molécules, la comparaison des équations (16) et (13) fait apparaître des écarts considérables ; ces écarts peuvent atteindre 3,4 % dans le cas des gaz biatomiques (voir les tableaux I et II).

Tableau I

La relation $a_\gamma \gamma^2$ en comparaison avec l'équation d'Eucken
$\Delta\%$ = écarts en % ; a_γ selon l'équation (21).

C_v	γ	a_γ	$K = a_\gamma \gamma^2$	$K = 1 + \frac{4.47}{C_v}$	$\Delta\%$
39,73	1,05	1,00	1,1025	1,1118	+ 0,88
19,87	1,10	1,00	1,2100	1,2236	+ 1,13
13,25	1,15	1,00	1,3225	1,3375	+ 1,16
9,94	1,20	1,00	1,4400	1,4482	+ 0,57
7,95	1,25	1,00	1,5625	1,5625	0,00
6,52	1,30	1,00	1,6900	1,6708	— 1,35
5,67	1,35	1,00	1,8225	1,7831	— 2,16
4.97	1.40	1,00	1,9600	1,8944	— 3,36
4.42	1,45	0,98	2,0580	2,0062	— 2,52
3,98	1,50	0,96	2,1600	2,1180	— 1,94
3,61	1,55	0,94	2,2579	2,2298	— 1,25
3,31	1,60	0,92	2,3552	2,3416	— 0,58
3,05	1,65	0,90	2,4498	2,4534	+ 0,27
2,98	1,67	0,893	2,4905	2,5000	+ 0,38

Une autre équation proposée par Eucken :

$$K = 0{,}25\ (9\ C_p/C_v - 5) \qquad (17)$$

donne les mêmes résultats numériques que l'équation (16) ; de fait, en remplaçant $C_p = C_v + 1{,}9865$, on obtient :

$$K = 0{,}25\left(\frac{9\ C_p}{C_v} - 5\right) = \frac{9}{4} - \frac{4.47}{C_v} - \frac{5}{4} = 1 + \frac{4{,}47}{C_v}$$

Eucken lui-même ([14]) a souligné que ses équations (16) et (17) dépassent les écarts possibles des données expérimentales (pour γ, η et C_v). Chapman ([8], [9]) avait proposé une équation modifiée :

$$K = \frac{15}{4}(\gamma - 1) + \frac{1}{2} u_{11}\ (5 - 3\gamma) \qquad (18)$$

avec :

$$u_{11} = D_{jj}\ \rho/\eta$$

Mais cette formule modifiée augmente parfois les différences avec les données expérimentales, d'autant plus que le facteur u_{11} varie entre 1,204 et 1,55.

De même, l'équation (18) peut être transformée pour les gaz parfaits ; on remplace $(\gamma - 1)$ par R/C_v et $(5 - 3\gamma)$ par $5 - 3\left(\frac{R}{C_v} + 1\right) = 2 - \frac{3R}{C_v}$; ainsi, on obtient :

$$K = \frac{15}{4} \frac{R}{C_v} + \frac{1}{2} u_{11} \left(2 - \frac{3R}{C_v}\right) \qquad (18)$$

et :

$$K = \frac{3}{2} \frac{R}{C_v} \left(\frac{5}{2} - u_{11}\right) + u_{11}$$

c'est-à-dire :

$$K = \frac{2,98}{C_v}\ (2,5 - u_{11}) + u_{11}$$

Il est évident que pour les valeurs considérables de C_v, cette équation amène à la conclusion que $K \approx u_{11}$ ou d'environ 1,4 jusqu'à 1,55 dans le cas des molécules polyatomiques, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

Une interprétation de l'équation (18) modifiée de CHAPMAN était donnée par SCHAEFFER ([35], [36]). D'après son examen thermodynamique de l'équation (18), MEIXNER est arrivé dans certains cas, à des valeurs invraisemblables du coefficient d'autodiffusion D_{jj}. D'ailleurs, il faudrait signaler, comme MEIXNER le fait également, que jusqu'à présent, la thermodynamique ne donne aucune explication de la propriété d'accommodation des molécules gazeuses.

Enfin, il semble intéressant de transformer l'équation (16) d'EUCKEN en introduisant $R/(\gamma - 1)$ au lieu de C_v :

$$K = 1 + \frac{4,47\ (\gamma - 1)}{R} = 2,25\ \gamma - 1,25 \qquad (19)$$

et :

$$K' = \frac{K}{\gamma} = 2,25 - \frac{1,25}{\gamma} \qquad (20)$$

La courbe pointillée (fig. 1) est construite selon cette dernière équation qui sera interprétée plus loin. Pour une valeur $\gamma = 1,25$, on obtient les valeurs K (ou K′) identiques selon les équations (19) [ou (20)], ainsi que selon les relations γ^2 (ou γ) : les courbes (voir par ex. fig. 1) se croisent.

Tandis que d'après la théorie, présentée dans nos mémoires, la relation entre la conductibilité thermique et la viscosité d'un gaz parfait dépend essentiellement du rapport de leurs nombres ψ et ξ et que notamment dans les cas des atomes, la valeur de cette relation est un peu inférieure à γ l'interprétation d'EUCKEN ([13]) est la suivante : « La formation de la valeur maximum 2,5 peut être expliquée quantitativement en supposant que dans le cas de la conductibilité thermique, les molécules plus rapides transportent une énergie plus considérable que les molécules moins rapides ; par contre, dans le cas d'un transport de quantité de mouvement (« impulses »), toutes les molécules (plus rapides — moins rapides) y participent également ». Par suite, le facteur de proportionnalité dans l'équation concernant la conductibilité thermique montre une valeur plus grande que dans le cas de la viscosité.

Par contre, l'interprétation d'EUCKEN ne peut pas expliquer, par exemple, le fait que les molécules du xénon conduisent au facteur $K = 2,5$, tandis que les molécules *plus rapides* du méthane amènent à la valeur $K = 1,24$. Ce partage des molécules en rapides et moins rapides semble contradiction flagrante dans nombre de cas. Ensuite, EUCKEN suppose que seulement 0,4 d'énergie de rotation et d'oscillation participent au processus de l'échange thermique. Cette constante 0,4 devrait être valable pour toutes les molécules, ce qui n'a pas été expliqué théoriquement.

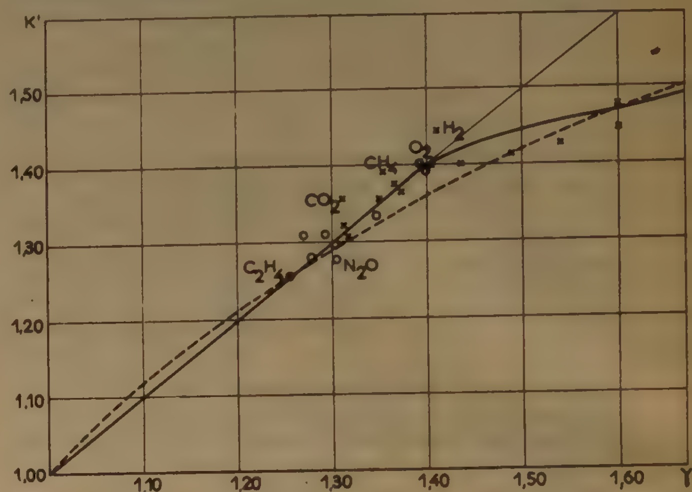


Fig. 1. — La relation modifiée de MAXWELL K′. —— $K' = \frac{\lambda_p M}{\eta\ C_p} = \gamma$ pour les valeurs $\gamma = C_p/C_v$ de 1,0 jusqu'à 1,40 —— $K' = a\gamma$ pour γ de 1,40 jusqu'à 1,67 ; $a\gamma$ selon l'équ. (21). Données expérimentales méthane ×× et au-dessus $\gamma = 1,40$ hydrogène. ∘∘ CO_2 N_2O et éthylène. - - - - - - K′ selon l'équ. 20

Cependant, le rapport des deux nombres $\psi/\xi = \gamma$ devient plausible quand la conductibilité s'effectue sous pression constante, tandis que l'échange de quantité de mouvement entre des couches de différente vitesse a lieu aux conditions d'un volume constant.

C. Confrontation avec les données expérimentales.

Il résulte du tableau I que les écarts entre les équations proposées par EUCKEN et par nous se montent à 3,4 % au maximum. Cependant, les données expérimentales sont chargées assez souvent d'erreurs de la même grandeur, quelquefois bien plus considérables, surtout en ce qui concerne la conductibilité thermique.

Or, dans le cas des gaz rares jusqu'au xénon, la valeur $K = 2,49 \pm 0,01$ est vérifiée expérimentalement avec une précision satisfaisante. Il faut cons-

TABLEAU II

K_{exp}, le facteur de MAXWELL calculé selon les données expérimentales (équation 1), est comparé avec la relation γ^2 (équation 12), ainsi qu'avec l'équation (16) d'EUCKEN.

j	°C	Données expérimentales					K calculé selon :		Remarques
		λ_p 10⁶	$\eta . 10^6$	K exp.	γ	C_v	γ^2	$1 + \frac{4.47}{C_v}$	
H_2	— 182,6	150	39,0	2,35	1,600	3,31	(2,35)	2,35	1
	0	412	83,5	2,03	1,408	4,87	1,98	1,92	2
	200	635	120,7	2,12	1,397	5,00	1,95	1,90	3
	400	846	154,5	2,19	1,394	5,04	1,94	1,89	
N_2	0	57,4	165,6	1,915	1,400	4,97	1,96	1,90	4
O_2	0	58,3	192,0	1,92	1,397	5,01	1,95	1,895	5
Air	— 78,4	43,2	190,3	1,94	1,400	4,97	1,96	1,90	
	0	57,5	172,2	1,95	1,400	4,97	1,96	1,90	
	100	73,1	217,0	1,945	1,397	5,00	1,95	1,893	
	200	88,0	557,0	1,94	1,393	5,06	1,94	1,883	
CO	0	55,1	165,9	1,865	1,400	4,97	1,96	1,90	6
CO_2	— 78,4	22,6	97,2	1,805	1,349	5,69	1,82	1,79	
	0	34,3	136,0	1,67	1,299	6,64	1,68	1,67	
	100	51,2	182,6	1,60	1,256	7,77	1,58	1,58	
	200	67,7	225,0	1,56	1,231	8,59	1,54	1,53	
	250	76,5	247,7	1,55	1,225	8,89	1,50	1,50	
	325	90,4	272,8	1,55	1,208	9,41	1,46	1,47	
CS_2	0	16,5	92,4	1,58	1,231	8,57	1,52	1,52	7
CH_4	0	72,5	103,5	1,78	1,315	6,30	1,73	1,715	8
C_2H_4	0	41,3	94,1	1,57	1,253	7,85	1,57	1,57	
C_2H_6	0	43,5	84,8	1,57	1,197	9,86	1,43	1,46	9

Remarque. — 1. La valeur de K entre parenthèse est calculée d'après $a_\gamma \gamma^2$ avec $a_\gamma = 0{,}92$; voir tableaux I et III. 2. λ_p un peu trop élevé ; selon les autres données connues $\lambda_p = 40{,}8.10^{-6}$ et $\eta = 83{,}9.10^{-6}$, on obtient $K_{exp} = 1{,}98$, en concordance avec la valeur $K = \gamma^2$. 3. λ_p trop grand, voir tableau III. 4. La valeur expérimentale $\lambda_p = 58{,}1$ mène à $K_{exp} = 1{,}94$. 5. λ_p est trop petit ; $\lambda_p = 59{,}4$ semble plus convenable et mène à $K = 1{,}956$. 6. Les autres valeurs expérimentales $\lambda_p = 56{,}3$ ou $57{,}4.10^{-6}$ aboutissent à $K = 1{,}92$ ou $1{,}94$. 7. Pour le sulfure de carbone, étant un gaz parfait, le calcul fournit : $\lambda_p = 15{,}7.10^{-6}$ et $\eta = 89{,}4.10^{-6}$, donc $K_{exp} = 1{,}54$, ce qui est de 1,2 % plus élevé que $K = 1{,}52$. 8. Une autre donnée expérimentale $C_v = 6{,}47$ conduit à $\gamma^2 = 1{,}71$ et $K_{exp} = 1{,}73$. 9. La valeur K_{exp} est évidemment trop grande ; on obtient $K_{exp} = 1{,}44$ voisine de γ^2 en utilisant les autres données connues : $\lambda_p = 40{,}7.10^{-6}$ et $\eta = 86{,}0.10^{-6}$.

TABLEAU III

Les relations $K = \frac{\lambda_p M}{\eta C_v}$ et $K' = \frac{\lambda_p M}{\eta C_p}$ pour l'hydrogène aux températures basses

°K	$\lambda_p \cdot 10^6$	$\eta \cdot 10^6$	C_v	C_p	γ	a_γ	$K = a_\gamma \gamma^2$	$K_{exp.}$	$K_{exp.}$ corrigé	$K' = a_\gamma \gamma$	$K'_{exp.}$ corrigé
90	147,8	39,02	3,31	5,33	1,600	0,918	2,35	2,32	2,35	1,469	1,460
120	191,7	48,05	3,69	5,69	1,538	0,943	2,23	2,19	2,22	1,450	1,440
150	2,354	56,03	4,05	6,04	1,490	0,965	2,14	2,10	2,12	1,438	1,428
200	306,4	68,09	4,56	6,55	1,436	0,985	2,03	2,00	2,02	1,415	1,410
300	422,7	89,59	4,86	6,85	1,409	0,996	1,98	1,97	1,99	1,403	1,401

Remarque. — Dans le cas de l'hydrogène, le rapport des chaleurs spécifiques présente, selon SCHEELE et HEUSE [37], une valeur de 1,597 à 92,1° K et de 1,433 à 197,1° K tandis que selon BRINKWORT [6] une valeur de 1,605 à 88,1° K, de 1,480 à 155,1° K et de 1,443 à 195,1° K. L'examen de l'équation $K' = a_\gamma \gamma$ semble particulièrement intéressant dans le cas du para-hydrogène, étant donnée la présence d'un maximum de la chaleur spécifique $C_p = 7{,}75$ à 150° K ($\gamma = 1{,}266$) suivie par une chute brusque jusqu'à $C_p = 5{,}0$ à 50° K ($\gamma = 1{,}66$).

TABLEAU IV

La comparaison du K′ calculé avec les résultats de JOHNSTON [25, 26]. Δ % = écarts en pourcents se rapportant à K′ = γ

j	°K	$\lambda_p \cdot 10^6$	$\eta \cdot 10^6$	C_p	$K'_{exp.}$	$K' = \gamma$	Δ %
O_2	90	19,30	69,12	6,963	1,290	1,399	— 9,1
	120	26,14	91,65	6,963	1,310	1,399	— 6,8
	150	32 87	113 16	6,963	1,337	1,399	— 4,4
	200	43,75	160,44	6,963	1,363	1,399	- 2,6
	250	53,93	172,76	7,010	1,307	1,398	+ 6,5
	300	63,50	207,06	7,017	1,402	1,398	0,3
NO	120	25,80	84,36	7,634	1,205	1,352	— 10,9
	150	32,14	104,88	7,451	1,294	1,364	— 5,1
	200	42,45	137,12	7,278	1,278	1,375	— 7,1
	250	52,29	166,59	7,207	1,308	1,380	— 5,2
	300	61,89	193,44	7,134	1,342	1,386	3,2
N_2O ...	200	23,30	99,87	8,32	1,234	1,314	— 6,10
	250	31,92	124,70	8,81	1,279	1,282	+ 0,23
	300	41,49	148,89	9,30	1,321	1,273	— 3,75
CO_2 ...	200	22,72	101,50	8,10	1,223	1,318	— 7,10
	250	30,77	125,60	8,53	1,274	1,302	+ 2,46
	300	39,84	149,51	8,90	1,318	1,296	— 1,72
CH_4 ...	90	22,72	36,49	7,31	1,365	1,372	+ 0,5
	120	30,65	47,83	7,40	1,388	1,366	+ 0,8
	150	38,60	59,14	7,51	1,393	1,359	+ 2,5
	200	52,16	77,78	7,74	1,353	1,346	+ 0,5
	250	66,43	95,36	8,14	1,372	1,336	+ 4,8
	300	81,86	111,59	8,62	1,364	1,301	+ 3,6

tater la même précision pour les gaz biatomiques que l'on peut considérer comme les cas les plus instructifs, en vue d'une vérification des équations proposées. (Quelques gaz polyatomiques d'un caractère dipolaire ou ayant tendance à l'association, etc., seront traités dans un mémoire spécial.)

Afin d'éviter un choix arbitraire, nous nous sommes servi des données expérimentales, établies par EUCKEN en 1940 [14]. Ils sont acceptées dans le tableau II, au-dessous duquel se trouvent quelques remarques, se rapportant aux données nouvelles, un peu différentes. Evidemment, les valeurs expérimentales du K de MAXWELL s'approchent de l'équation $K = \gamma^2$, tandis que l'équation d'EUCKEN fournit des valeurs inférieures aux données expérimentales.

Dans le cas du coefficient de conductibilité thermique mesuré, en prenant l'air comme standard, il faut tenir compte de la valeur absolue, acceptée par divers auteurs. Malgré des corrections correspondantes, des différences entre les mesures paraissent parfois plus importantes. Une comparaison des données d'EUCKEN [14] avec celles de JOHNSTON et collaborateurs [25, 26] concernant les coefficients de conductibilité thermique à 0° C conduit aux écarts suivants (en %) : hélium + 0,9 % ; oxygène 0,0 ; monoxyde d'azote + 0,1 (— 3,0 jusqu'à + 1,0) ; oxyde de carbone + 0,6 (— 3,0 jusqu'à + 1,0) ; gaz carbonique — 0,6 (— 2,7 jusqu'à + 3,4) ; méthane — 0,2 % (— 1,8 jusqu'à + 0,2 %), etc. Les écarts entre parenthèses se rapportant aux données des différents auteurs sont évidemment plus considérables.

Or, il est intéressant de signaler que l'édition nouvelle du traité de PARTINGTON [34] présente, entre autre, un tableau avec les données de HERCUS et LABY [20] renfermant les valeurs de K selon MAXWELL. Ces valeurs diffèrent beaucoup de celles d'EUCKEN ou de JOHNSTON : notamment, elles sont inférieures de 7,8 % pour les gaz diatomiques et environ de 15 % pour les molécules triatomiques.

D'ailleurs, les divergences entre les mesures actuelles concernant les grandeurs λ_p, η, C_p et C_v ne sont que peu importantes, ce qui donne la possibilité de trouver un choix conforme à la vérité. En particulier, les données spectroscopiques procurent assez souvent les valeurs les plus certaines de la chaleur spécifique (voir mémoires 8 et 9).

Le comportement de l'hydrogène moléculaire aux températures très basses est particulièrement important : la chute brusque de la chaleur spécifique commence à se manifester déjà au-dessous de 260° K et atteint la valeur $C_p = 5{,}05$ cal/°C à 150° K ($\gamma = 1{,}65$) ; une valeur à peu près égale à celle des atomes. Or, le facteur a_γ diminue paral-

lèlement de 1 à 0,893. La correction correspondante croît et atteint 0,107 au maximum. On peut admettre en première approximation l'équation suivante :

$$a_\gamma = 1 - 0{,}107 \; \frac{\gamma - 1{,}40}{0.267.} \qquad (21)$$

Actuellement, il nous manque la possibilité de contrôler avec précision suffisante l'équation (22) :

$$K = a_\gamma \, \gamma^2 \qquad (22)$$

car nous ne disposons que des données de JOHNSTON ([25], [26]) ainsi que de celles de FRANCK ([15]) (voir le tableau III). Chez FRANCK, les valeurs de K sont d'environ 1,2 % plus fortes que celles de JOHNSTON : 2,35 à 90° K (en accord avec EUCKEN), 2,12 à 150° K et 2,015 à 200° K. Les coefficients de conductibilité thermique à 0° C selon JOHNSTON : $\lambda_p = 336{,}5.10^{-6}$ paraissent de 2,7 % plus faibles que d'après EUCKEN et environ de 4,4 % plus faibles en moyenne que ceux des autres auteurs (les écarts atteignent — 2,5 jusqu'à — 7,5 %). Donc, il faudrait augmenter le facteur K_{exp} de 1,2 à 1,4 % (voir K_{exp} corrigé du tableau III). Ainsi, les équations (21) et (22) se trouvent vérifiées pour le cas de l'hydrogène ordinaire.

Le caractère de l'hydrogène, bien particulier, est mis en évidence dans la figure 1. Etant donné que la grandeur K′ présente [selon équ. (3)] une dépendance de la température deux fois moindre au K de MAXWELL, la courbe de la figure 1 se rapportant à $K' = a_\gamma \gamma$ est d'un caractère moins compliqué ; elle représente une droite jusqu'à $\gamma = 1{,}40$. Comme comparaison, voir la courbe pointillée d'après l'équation modifiée (20) (c'est-à-dire d'après l'équation modifiée d'EUCKEN) : les deux courbes se croisent à $\gamma = 1{,}25$.

Le tableau IV renferme les données expérimentales de JOHNSTON aux températures basses. En particulier, l'hydrogène et le méthane obéissent nettement à la loi $K' = \gamma$. On y rencontre quelques anomalies dans d'autres cas, surtout aux températures très basses où la tendance à l'association est accentuée. Etant donné que l'équation de MAXWELL ainsi que les courbes de la figure 1 ne sont valables que pour un gaz parfait, le comportement aux températures basses de gaz réels comme le gaz carbonique et le protoxyde d'azote pourraient être envisagé à part. En outre, l'oxyde d'azote présente un cas exceptionnel, car il donne des écarts systématiques. En ce qui concerne les valeurs de la chaleur spécifique aux températures basses, surtout dans le cas de l'oxyde d'azote, l'incertitude de ces valeurs doit être soulignée de même.

Aux températures ordinaires et aux températures plus élevées où les gaz obéissent aux lois idéales, les relations $K = \gamma^2$ ou $K' = \gamma$ présentent une concordance satisfaisante avec résultats expérimentaux.

D. Mélanges des gaz parfaits.

Dans le cas d'un gaz pur et parfait, les deux formes de l'équation de MAXWELL :

$$K = \frac{\lambda_p \, M}{\eta \, C_v}$$

et :

$$K = \frac{\lambda_p \, \gamma \, M}{\eta \; 22414 \; c'_p}$$

semblent pareilles. Cependant, la première relation doit être considérée comme peu correcte, car elle contient la chaleur spécifique $c_v = C_v/M$ se rapportant à *un gramme* et de même c'_p se rapportant à 1 centimètre cube ; notamment, le coefficient de conductibilité thermique λ_p renferme c'_p selon la définition.

L'examen des mélanges présente un intérêt exceptionnel : la particularité des relations moléculaires s'y manifeste distinctement, surtout quand la distance des chocs et le poids moléculaire des composants diffèrent considérablement.

La relation de MAXWELL prend dans ces cas une forme parfois assez compliquée. D'ailleurs, l'équation (23) :

$$K' = \frac{\overline{\lambda_p} \; \overline{M}}{\overline{\eta} \; \overline{C_p}} \qquad (23)$$

(avec les valeurs moyennes des facteurs en question) donne la possibilité d'évaluer la grandeur K′ modifiée de MAXWELL d'une façon satisfaisante. Pour les mélanges *binaires*, les équations présentées dans nos mémoires antérieurs (6 et 7) sont assez simples :

$$\overline{\lambda_p} = \frac{191{,}8\;10^{-6}\,\left(1 + \sqrt{2(c_j\,M_j + c_K\,M_K)}\right.}{(c_j\,V_j^{1/2} + c_K\,V_K^{1/3})^2\,M_j^{C_j}\,M_K^{C_k}} \cdot \frac{\overline{C_p}\;\overline{\psi}\;\overline{f^{\lambda}_{x}}}{f(\Delta V)\,f(\Delta M)} \qquad (24)$$

$$\overline{\eta} = \frac{191{,}8.10^{-6}\,\left(1 + \sqrt{2(c_j\,M_j + c_K\,M_K)}\right.}{c_j\,V_j^{2/3} + c_K\,V_M^{2/3}}\;\overline{\xi} \qquad (25)$$

(les concentration $c_j + c_k = 1$)

Les valeurs des nombres de conductibilité $\overline{\psi}$ et de viscosité $\overline{\xi}$ ainsi que la chaleur moléculaire $\overline{C_p}$ représentent les moyennes *arithmétiques*. En formant les rapports de ces deux coefficients selon les équations (24) et (25), on obtient :

$$\frac{\overline{\lambda_p}}{\eta} = \frac{\overline{\psi}}{\overline{\xi}}\;\frac{\overline{C_p}}{M_j^{C_j}\,M_K^{C_k}} \left[\frac{c_j\,V_j^{2/3} + c_K\,V_k^{2/3}}{(c_j\,V_j^{1/3} + c_K\,V_k^{1/3})^2} \cdot \frac{f^{x}_{\lambda}}{f(\Delta V)\,.\,f(\Delta M)} \right] \qquad (26)$$

L'expression entre parenthèse représente une correction générale $[f]$, surtout considérable quand la distance cinétique des chocs diffère sensiblement. La valeur numérique de cette correction ainsi que certaines particularités de l'équation (23) sont expliquées par suite dans le cas d'un système binaire, hélium-argon, ainsi que l'hydrogène-gaz carbonique.

L'équation (24) est établie en introduisant dans l'équation (6) la formule pour le coefficient d'autodiffusion D_{jj} d'un mélange. Car le terme « 4,3 c_p' » est égal à 4,3 $\overline{C_p}/22414 = 191.8\ 10^{-6}\ \overline{C_p}$, on obtient le facteur numérique identique à l'équation (25).

Selon nos mémoires 6 et 9, le facteur $f(\Delta\ V)$ prend pour les mélanges binaires la forme :

$$f(\Delta V) = (1 + \beta'\ \delta) = \left(1 + \frac{c_1\ c_k}{c_j\ c_j + c_k\ c_k}\ \frac{V_j^{1/3} - V_K^{1/3}}{V_j^{1/3} + V_K^{1/3}}\right) \quad (26')$$

Le facteur β' représente un rapport des nombres de chocs de molécules diverses et des molécules identiques. Ce rapport peut être remplacé par le rapport de leurs concentrations c_j et c_K ; « $V_j^{1/3} - V_K^{1/3}$ » doit être placé toujours avec un signe positif.

Il faut signaler que jusqu'à présent, l'autodiffusion d'un mélange n'a pas été mesurée. Cependant, la conductibilité thermique des mélanges gazeux, étant lié avec l'autodiffusion, présente parfois un caractère très compliqué. Dans le cas d'un gaz pur et parfait, le phénomène de l'autodiffusion paraît être assez simple. Bien que l'autodiffusion dans un mélange s'effectue sans changement notable de la concentration, son déroulement est empêché par l'inégalité de diamètres et la différence des poids moléculaires.

Afin d'obtenir une compensation semblable à celle de Maxwell, il faudrait multiplier les rapports λ_p/η par une moyenne *géométrique* des poids moléculaires :

$$M = M_j^{Cj}\ .\ M_K^{Ck}$$

(surtout pas la moyenne arithmétique) ; alors on divise par des chaleurs moléculaires $\overline{C_p}$ (moyenne arithmétique), ainsi que par la correction générale $[f]$.

Pour un mélange équimoléculaire d'argon j et d'hélium k (la concentration $c_j = c_K = 0{,}5$), les calculs mènent par exemple à $\lambda_p^{50\ 0/0} = 124{,}3.10^{-6}$ cal. $cm^{-1}\ sec^{-1}$ à 0° C selon l'équation (24), concordant avec les mesures de Wachsmuth [46]. Le coefficient 2de viscosité de ce mélange est égale à $\eta^{50\ 0/0} = 27.10^{-6}$ poise (voir mém. 6, tabl. III, fig. 3).

Dans le cas d'un mélange de gaz rares, les conditions paraissent simplifiées, car certaines données sont uniformes : $C_p = 2{,}98$, $C_p = 4{,}97$, $\psi = 1{,}11$, $\xi = 0{,}75$, $a_\gamma = 0{,}893$ et $\gamma = 1{,}667$. Par suite, les calculs d'après diverses équations pour un mélange argon-hélium sont présentés comme exemple. On a successivement :

$$a)\ \frac{\lambda_p}{\eta} = \frac{124{,}3.10^{-6}}{227{,}0.10^{-6}} = 0{,}5476$$

$$b)\ \frac{\lambda_p\ M}{\eta\ C_v} = 0{,}5476\ \frac{(39.94 + 4.00)}{2.2{,}98} = 4.04$$

$$c)\ \frac{\lambda_p}{\eta}\frac{M_j^{Cj}\ M_K^{Ck}}{C_v} = 6{,}5476\ \frac{\sqrt{39{,}94.4{,}003}}{2{,}98} = 2{,}324$$

(diffère nettement de *b*).

$$d)\ f(\Delta V) = 1 + 0{,}5\ \frac{0{,}87}{4{,}37} = 1{,}108$$

$$[f^{50\ 0/0}] = \frac{0{,}5\ (2{,}59^2 + 1{,}72^2)}{0.25\ (2.59 + 1{,}72)^2\ 1.108} = 0.936$$

(voir équations 26 et 26')

$$e)\ \frac{\lambda_p}{\eta}\ \frac{M_j^{C1}\ M_K^{Ck}}{C_v\ [f]} = \frac{2{,}324}{0.936} = 2{,}489$$

conformément avec $K = 0{,}893\ \gamma^3$

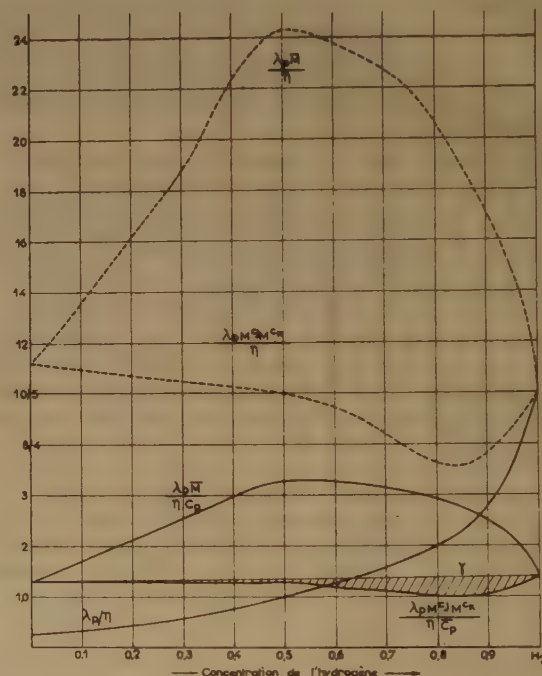


Fig. 2. — Mélange d'hydrogène et du gaz carbonique. ——— Rapport λ_p/η selon les données expérimentales. - - - - - $\frac{\lambda_p\ \overline{M}}{\eta}$ ($\overline{M}$ = moyenne arithmétique des poids moléculaires) - - - - - $\frac{\lambda_p\ M_j^{Ci}\ M_K^{Ck}}{\eta}$ ($M_j^{Cj}\ M_k^{Ck}$ = moyenne géométrique).

——— $K' = \frac{\lambda_p\ \overline{M}}{\eta\ \overline{C_p}}$ en comparaison avec $\frac{\lambda_p\ M_j^{Ci}\ M^{Ck}}{\eta\ \overline{C_p}}$

La surface striée au-dessus de la droite qui joint les grandeurs modifiées de Maxwell représente les valeurs de la correction générale. Les deux courbes pointillées ont des ordonnées deux fois plus grandes.

Tandis que les moyennes arithmétiques des poids moléculaires conduisent (selon *b*) à une valeur de 60 % plus élevée que la constante modifiée K′ de MAXWELL ; l'utilisation d'un moyen *géométrique* ne donne qu'un écart de 6,3 % seulement (selon *c*) ; cet écart est justement, dans ce cas, éliminé par division par la correction générale [*f*] (voir *d* et *e*). Evidemment, l'équation (26) proposée donne la possibilité d'une estimation du rapport des coefficients de conductibilité et de viscosité pour les mélanges gazeux en concordance avec les données expérimentales.

Le mélange d'une composition quelconque peut être traité de la même façon, ce qui donne des résultats satisfaisants. Par exemple pour un mélange de 73 % d'argon et 27 % d'hélium, on a :

$$\frac{\lambda_p}{\eta} = \frac{1,11 \ 4,97}{0,75 \ 39,94^{0,73} \ 4,003^{0,27}} \left[\frac{0,73.2,59^2 + 0,27.1,72^2}{(0,73.2,59 + 0,27.1,72)^2} \cdot \frac{1,0032}{1.057}\right] = 0,342$$

étant donné que :

$$\beta' = \frac{0,73.0.27}{0.73^2 + 0,27^2} = 0,3254$$

ainsi que la correction concernant la différence des distances cinétiques des chocs $f(\Delta \ V) = 1 + \beta'\delta = 1 + 0,3254 \ 0,87/4,37 = 1,057$; cette valeur est considérablement moindre que dans le cas d'un mélange équimoléculaire, où cette correction atteint son maximum.

Pour ce mélange contenant 73 % d'argon, l'équation (26) donne un rapport λ_p/η avec un écart de 2 % seulement par rapport à la valeur expérimentale.

La correction $f(\Delta \ M)$ est dans ce cas négligeable. Par contre, pour les mélanges contenant plus que 60 % d'un composant léger, par exemple hélium, elle doit être prise en considération (voir mém. 5). Vraisemblablement, le coefficient de conductibilité thermique pour ce mélange, mesuré par WACHSMUTH ([46]), devrait être corrigé de 1,5 ou 2 % ; ce qui conduit à une concordance excellente.

Un autre système est présenté par la figure 2 : gaz carbonique-hydrogène. Le rapport du coefficient de conductibilité thermique et de viscosité, avec une valeur de 0,254 dans le cas de CO_2 pur, atteint 1,058 pour un mélange équimoléculaire, ainsi que 4,90 pour l'hydrogène pur, comme il découle de la courbe construite (fig. 2), selon les données expérimentales. Or, ce système est suffisamment examiné expérimentalement, ainsi que par les calculs. Dans le mémoire 6, par exemple, tous les quatre coefficients (celui de la conductibilité thermométrique inclus) sont présentés en fonction de la composition du mélange. Tandis que les courbes se rapportant aux coefficients d'autodiffusion, de conductibilité thermique et thermométrique ont la même allure, celle de viscosité montre un caractère tout à fait différent.

En multipliant les valeurs du rapport λ_p/η par les moyennes arithmétiques $(c_j \ M_j + c_K M_K)$ d'une part et par les moyennes géométriques $M_j^{c_j}$, $M_K^{c_k}$ d'autre part, on obtient les deux courbes pointillées de la figure 2 (dont l'échelle est deux fois moindre) : la première avec un maximum très important (de 24,3), tandis que la courbe correspondante de l'équation :

$$K' = \frac{\lambda_p \ \overline{M}}{\eta \ \overline{C}_p}$$

est caractérisée par un maximum d'une valeur de 3,3.

Par contre, les deux courbes construites en utilisant une moyenne *géométrique* sont caractérisées par un *minimum* moins accentué.

La surface striée entre la courbe inférieure et la droite qui joint les grandeurs modifiées K′ de MAXWELL de l'hydrogène (1,40) et du gaz carbonique (1,3) représente les valeurs de la correction générale [*f*]. On voit que cette correction prend une valeur considérable seulement dans le cas des mélanges riches en hydrogène. La surface striée représente, autrement dit, des déviations provoquées par la différence entre les distances des chocs, ainsi qu'entre les poids moléculaires.

Enfin, il faudrait souligner une fois encore que toutes les équations ainsi que les raisonnements sont plus ou moins exacts seulement pour les gaz parfaits, c'est-à-dire sous pression peu élevée (les molécules dipolaires donnent des écarts particuliers).

E. Les domaines d'association et de hautes pressions.

Aussitôt que les petites gouttes du liquide apparaissent, le mécanisme du transport de la chaleur et de quantité de mouvement montre un caractère très compliqué. Dans la phase liquide, la conductibilité thermique obéit d'une part aux lois du gaz parfait, d'autre part aux lois semblables à celles des corps solides. De plus, les complications augmentent parce qu'une partie des molécules du liquide exécute des mouvements d'oscillations désordonnées, mais fixés au centre d'équilibre. L'apparition des trous ou de quelques défectuosités mène à des conditions spéciales pour les molécules qui se trouvent au bord de ces trous ou de ces défectuosités.

Etant donné cette superposition de certains phénomènes, aucune théorie ne peut expliquer ou prédire des coefficients, sauf les cas simples. Les signes des exposants thermiques et leur valeur offrent parfois, avec certitude, des indications au sujet du mécanisme prépondérant.

Les isothermes et isobares dans le domaine de haute pression ont un caractère particulier et varié, surtout au-dessous de la température critique. C'est pourquoi l'examen mathématique plus ou moins exact est difficile ; on se contente généralement des équations globales, « viriales », parfois assez compliquées.

Afin d'établir le coefficient de conductibilité thermique, l'équation générale (6) peut être utilisée en examinant soigneusement chaque facteur $D_{jj}\psi c'_p$ séparément. D'ailleurs, quelques règles pourraient être établies :

1. la valeur du coefficient d'autodiffusion dans le cas d'une association : D_{ass} est moindre que pour le gaz pur, « ideal » : $D_{ass} < D_{ideal}$; 2. au contraire, le nombre de conductibilité augmente, en général, dans ce cas : $\psi_{ass} > \psi_{ideal}$; 3. de même, la chaleur spécifique c'_p du gaz associé contenu dans l'unité de volume croît sensiblement ; de plus, $C_p > C_v - R$. Assez souvent, on utilise la valeur c_p ou c_v se rapportant à *un gramme* du mélange gazeux, tandis que selon la définition du coefficient, il faudrait considérer surtout l'unité de volume.

Quelques indications suivantes semblent être suffisantes pour nos considérations brèves et générales : les courbes caractéristiques de *la chaleur* moléculaire C_p sont établies par GRANAT et KASS ([18]) pour l'air ainsi que pour le gaz carbonique aux températures diverses et sous pression jusqu'à 140 atm. En particulier, l'augmentation importante de la chaleur spécifique avec la pression dans le domaine de l'association semble caractéristique. Les coefficients de viscosité de certains gaz sont mesurés sous haute pression par STOLIAROW ([40]) et par GOLOUBEW et PETROW ([16]) ; en ce qui concerne la conductibilité thermique de l'azote, du méthane et du gaz carbonique, voir les isobares établies par STOLIAROW, IPATIEFF et TEODOROVITCH ([41]).

FRANCK ([15]) propose quelques équations, en examinant les résultats expérimentaux de plusieurs travaux russes et américains. Enfin, MICHELS, SCHIPPER et RINTOUL ([33]) mesurent la viscosité de l'hydrogène et du deutérium à 25° C sous pression jusqu'à 2.000 atm. ; ils donnent de même la bibliographie correspondante.

Etant donné la grande influence des hautes pressions et de l'association, les coefficients de conductibilité thermique d'une part et de viscosité d'autre part se présentent d'une manière parfois bien différente, dans le cas des gaz, ainsi que des liquides. Par conséquent, l'équation de MAXWELL conduit aux valeurs numériques variables selon les corps envisagés. Néanmoins, pour les mélanges de gaz parfait (en l'absence d'association), les circonstances semblent plus claires. En particulier, les coefficients de conductibilité thermique paraissent indépendants de la pression tant que l'augmentation de la chaleur spécifique c_p' est justement compensé par la diminution du coefficient d'autodiffusion ; autrement, la conductibilité augmente ou diminue. Il faut même tenir compte des variations du nombre de conductibilité thermique ψ.

F. Appendice : Viscosité des mélanges, équations proposées.

La viscosité est jusqu'à présent étudiée plus complètement et précisément que la conductibilité thermique et la diffusion. Un bref sommaire historique peut être établi en ce qui concerne les équations proposées pour les mélanges binaires. En particulier, une comparaison avec l'équation (25) assez simple, valable même pour les mélanges très compliqués, paraît intéressante. Dans les cas généraux, cette équation prend la forme suivante :

$$\bar{\eta} = \frac{A(1 + \sqrt{2\,\bar{M}})}{\overline{V^{2/3}}}\,\bar{\xi} \tag{27}$$

avec $A = 191{,}8.10^{-6}$ pour le gaz parfait à 0°C $\bar{M}$, $\overline{V^{2/3}}$, $\bar{\xi}$ représentent les moyennes arithmétiques.

Etant donné que dans nos mémoires antérieurs les valeurs numériques de $V_1^{2/3}$ et ξ sont établies pour un nombre considérable de gaz purs, l'application des équations (25) et (27) pourrait être très étendue. De plus, ces équations sont déjà vérifiées dans de nombreux cas en fournissant une bonne concordance avec les données expérimentales.

Dans les équations des autres auteurs présentées ensuite, la transcription de certaines valeurs a été effectuée, autant que possible, uniformément. Les équations de CHAPMAN ([3, 9]) :

$$\bar{\eta} = \frac{E\,c_j^2 + F\,c_j\,c_k + G\,c_k^2}{E\,c_j/\eta_j + F'\,c_j\,c_k + G\,c_k/\eta_k} \tag{28}$$

ainsi que de TRAUTZ :

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_j^2\,V_j^{2/3}\,c_j^2 + 2\sqrt{\eta_1\,\eta_k}\,F c_j\,c_k + \eta_k^1\,V_k^{2/3}}{c_j^2\,V_j^{2/3} + 2\,c_j\,c_k\,V_j^{2/3}\,V_k^{2/3} + c_k^2\,V_k^{2/3}} \tag{29}$$

exigent, outre les coefficients η_j et η_K de gaz purs, plusieurs facteurs supplémentaires E F F' G, ainsi que la connaissance des valeurs de la section moyenne cinétique. Le facteur F de TRAUTZ varie de 1,04 jusqu'à 1,34 et doit être déterminé pour chaque combinaison des gaz. SCHUDEL ([89]) simplifie l'équation (30) de SUTHERLAND-TIESSEN ([42]) :

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_j}{1 + \frac{c_k}{c_j}A} + \frac{\eta_k}{1 + \frac{c_j}{c_k}B} \tag{30}$$

en introduisant un facteur unique :

$$C = \frac{A\ \rho_j}{\eta_j} = \frac{B\ \rho_k}{\eta_k}$$

de la dimension [sec.cm^{-2}] :

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_j}{1 + C\ \dfrac{c_k\ \eta_j}{c_j\ \rho_j}} + \frac{\eta_k}{1 + C\ \dfrac{c_j\ \eta_k}{c_k\ \rho_k}} \quad (31)$$

(ρ = densité).

En prenant :

$$A = \frac{1{,}385\ \eta_j}{D_{jk}\ \rho_j} \quad \text{et } B = \frac{1{,}385\ \eta_k}{D_{jk}\ \rho_k}$$

Buddenberg et Wilke [7] transforment ces équations (30) et (31) en équation (32) :

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_j}{1 + \dfrac{1{,}385\ \eta_j\ c_k}{D_{jk}\ \rho_j\ c_j}} + \frac{\eta_k}{1 + \dfrac{1{,}385\ \eta_k\ c_j}{D_{jk}\ \rho_k\ c_k}} \quad (32)$$

Il est intéressant de constater qu'au lieu du coefficient d'autodiffusion D_{jj} du composant pur, ils utilisent les coefficients de la diffusion du gaz *j* dans le gaz *k*, ce qui généralement ne semble pas tout à fait correct. Surtout pour les mélanges contenant plusieurs composants, cette équation prend une forme bien compliquée.

D'ailleurs, quelques équations proposées pour les coefficients de conductibilité thermique montrent la même structure, par exemple celles de Vassilieva [47], ainsi que de Schmick [38] :

$$\lambda_p = \frac{\lambda_j}{1 + A\dfrac{c_k}{c_j}} + \frac{\lambda_k}{1 + B\dfrac{c_j}{c_k}}$$

voir aussi Lindsay, Le Roy et Bromley [30].

La méthode d'intégration des collisions établies par Enskog [10] et perfectionné par Chapman [9] amène à l'équation de Chapman et Enskog pour les mélanges binaires :

$$\eta = \frac{\dfrac{c_j}{c_k}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{m_j}{m_k}B_1\right) + \dfrac{c_k}{c_j}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{m_k}{m_j}B_1\right) + \dfrac{B_0}{2}\left(\dfrac{1}{\eta_i} + \dfrac{1}{\eta_k}\right) + \dfrac{4}{3} - 2B_1}{\dfrac{c_j}{c_k}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{m_j}{m_k}B_i\right)\dfrac{1}{\eta_i} + \dfrac{c_k}{c_j}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{m_k}{m_j}B_1\right)\dfrac{1}{\eta_k} + \dfrac{B_0}{\eta_i\eta_k} + \dfrac{4F_1(m_1 + m_k)}{3\ B_0\ m_1\ m_k}} \quad (33)$$

avec

$$B_0 = \frac{2}{3}\rho\frac{m_j + m_k}{m}D_{jk} \;\Big|\; B_1 = \frac{\Omega_{(2)}}{5\ \Omega^{(1)}_{12(1)}} \;\Big|\; \Omega^{(1)}_{12(r)} = \pi^{1/2}\int_0^\infty c^{-g^2}\ g^{2r+2}\ \Phi^{(1)}_{12}(g)dg \;\Big|\; \Phi^{(1)}_{12}(g) = \int_0^\infty (1 - \cos^1\chi)\ g\ b\ db$$

m = moyenne arithmétique du poids moléculaire ; b = distance minimum entre les molécules heurtées (indice 1) et les molécules qui frappent (indice 2) ; g = valeur absolue du vecteur de la vitesse relative ; χ = angle de la déviation de la molécule l, par suite de la collision (voir en particulier Chapman et Cowling [8]).

Kihara et Kotani [28] appliquent la relation de Lennard-Jones et Devonshire [29] :

$$E(r) = 4\varepsilon\left[-(r_0/r)^{-12} - (r_0/r)^{-6}\right]$$

où ε = énergie maximum des collisions ; r_0 = distance minimum à l'instant de la collision. Les auteurs signalent que la concordance avec les données expérimentales n'est pas satisfaisante.

Hirschfelder et collaborateurs atteignent ces bons résultats au moyen de calculs très étendus. Les mélanges binaires, par exemple, exigent les équations suivantes :

$$\eta_{ij} = \frac{R_1 + R_2 + R_3 + (E/H_i) + (E/H_j)}{(R_1/H_i) + (R_2/H_j) + (E/H_iH_j) + (R_4/E)}\,10^{-7}; \quad (34)$$

$$R_1 = \left(\frac{c_i}{c_j}\right)\left(\frac{2}{3} + A\frac{M_i}{M_j}\right); \quad R_2 = \left(\frac{c_i}{c_j}\right)\left(\frac{2}{3} + A\frac{M_i}{M_j}\right);$$

et analogue H_j pour les molécules j.

$$R_3 = 2\left(\frac{2}{3} - A\right); \quad R_4 = 2\ A\ \frac{(M_i + M_j)^2}{3\ M_i\ M_j};$$

$$H_i = 266{,}93(M_i\ T)^{1/2}\ (r)^{-2}/W^{(2)}\left(2, \frac{kT}{\varepsilon_i}\right)$$

$$E = 37{,}75\ [(M_i + M_j)^3\ T/\ M_i\ M_j]^{1/2}\ (r_{ij})^{-2}/W^{(1)}\left(1, \frac{kT}{\varepsilon_{ij}}\right)$$

La grandeur A comme fonction de kT/ε, ainsi que les intégrales des collisions $W^{(1)}(1, kT/\varepsilon)$ sont estimés par les calculs et présentés sous forme de tableaux (k = constante de Boltzmann, ε = énergie maximum de collision). Il faudrait souligner que ces calculs sont effectués en utilisant quelques approximations uniformes, valables pour toutes molécules, entre autres : k/ε = 0,75 $T_{crit.}$ ou k/ε = 1,35 T_{eb} ($T_{crit.}$ ou T_{eb} = température absolue critique ou de l'ébullition) : on admet comme diamètre de choc minimum r_0 = 0,833 $V_{crit}^{1/3}$ en angström en tous les cas (V_{crit} = volume critique), H_i signifie les coefficients de viscosité dans la première approximation ; ils peuvent être aussi calculés selon l'équation (35) :

$$\eta = 0{,}1763\sqrt{\frac{m\ k\ T}{r_0^2}}\ (V/W) \quad (35)$$

avec (V/W) = intégrale de collision. D'autre part, Kihara et Kotani estiment les coefficients de viscosité par l'équation (36) suivante :

$$\eta = 6{,}788.10^{-24}\ M^{1/2}\ T^{1/2}\ \frac{1}{A^{1/6}} \cdot \frac{1+\varepsilon}{F^2_2(S)} \qquad (36)$$

Ils présentent les facteurs ε, F_2^2, S ainsi que les intégrales des collisions sous forme de tableaux. Leurs estimations des intégrales sont en concordance satisfaisante avec celles d'Hirschfelder et collaborateurs. Comme comparaison, voilà l'équation (37) selon Maxwell et Chapman :

$$\eta = 0{,}17693 \sqrt{\frac{m\,k\,T}{\sigma^2}} \cdot \frac{T}{T+C} \qquad (37)$$

avec σ = diamètre de choc aux très hautes températures et C = constante de Sutherland. Récemment, Whalley et Schneider ([48]) constatent des écarts considérables dans certains cas. D'après ces auteurs, les exposants — 12, — 6 doivent être modifiés. Voir aussi Buckingham, Hamilton et Massay ([7]) et Epstein et Powers ([11]). Evidemment, la méthode des intégrales de collisions se trouve dans un stade d'évolution.

Etant donné la simplicité et l'exactitude de nos équations qui sont déjà vérifiées plusieurs fois, leurs applications seraient fort utiles. Il faut souligner ici que le nombre de viscosité, ainsi que le volume V, sont des grandeurs purement expérimentales et que leur estimation devient de plus en plus précise au fur et à mesure de nouvelles expériences. Les rapports $\xi/V^{2/3}$ sont déjà assez précis, parce qu'ils sont mesurés directement. Les équations proposées possèdent un caractère uniforme pour tous les phénomènes du transport en phase gazeuse : pour la conductibilité thermique et thermométrique ainsi que pour la diffusion et la viscosité. Par conséquent, les rapports entre leurs coefficients peuvent être établis d'une manière assez simple, même dans le cas d'un mélange compliqué. En ce qui concerne la relation de Maxwell ou sa modification, le présent mémoire fournit quelques exemples. La possibilité s'impose ici de calculer les coefficients de viscosité ainsi que de conductibilité thermique, même dans le cas de mélanges contenant les composants très différents en poids et en volume.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Andrussow. — (Mém. 3 et 4). *Zeitschr. physikal. Chem.* (1952), **199**, 314 et 333.

(2) L. Andrussow. — (Mém. 5 et 6.) *Zeitschr. Elektrochem.* (1952), **56**, 57 et 263.

(3) L. Andrussow. — (Mém. 7.) *Journ. Chimie Physique.* (1952), **49**, 599.

(4) L. Andrussow. — (Mém. 8 et 9.) *Zeitschr. Elektrochem.*

(5) J. K. Brinkwort. — *Proc. Roy. Soc. London* (1925), **A 107**, 510.

(6) R. A. Buckingham et Scriven. — *Proc. Phys. Soc. London* (1952), **A 65**, 366.

(7) J. W. Buddenberg et C. R. Wilke. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1951), **55**, 149.

(8) S. Chapman. — *Phil. Trans.* (1916), **A 216**, 279.

(9) S. Chapman et T. Cowling. — *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge. 1939.

(10) D. Enskog. — *Physikal. Zeitschr.* (1911), **12**, 56 et 533.

(11) F. Epstein et M. B. Powers. — *J. physic. Chem.* (1953), **57**, 336.

(12) A. Eucken. — *Physikal. Zeitschr.* (1911), **12**, 1101.

(13) A. Eucken. — *Physikal. Zeitschr.* (1913), **14**, 324.

(14) A. Eucken. — *Fortschritte Geb. Ingenieur-Wesens* (1940), **111**, 6.

(15) E. U. Franck. — *Chemie-Ing. Technik* (1953), **25**, 208.

(16) I. F. Golubew et V. A. Petrow. — *Shurn. techn. fisiki* (1938) (en russe), **8**, 1932.

(17) I. Granat et Ph. Kass. — *Petroleum Refiner* (1953), **32**, Nr. 3, 149.

(18) E. R. Grilly. — *Am. J. Phys.* (1950), **20**, 407.

(19) E. O. Hercus et T. H. Laby. — *Proc. Roy. Soc. London* (1919), **A 190**, 95.

(20) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird et E. Spotz. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 1968.

(21) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird et E. Spotz. — *Chem. Rev.* (1949), **44**, 205.

(22) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird et E. Spotz. — *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs* (1949), **71**, 921.

(23) A. van Itterbeek et A. Claes. — *Nature* (1948), **142**, 793.

(24) A. van Itterbeek. — *Physica* (1947), **13**, 88.

(25) H. L. Johnston et E. R. Grilly. — *J. chem. Phys.* (1946), **14**, 233.

(26) H. L. Johnston et K. E. MacLoskey. — *J. physical. Chem.* (1949), **44**, 1038.

(27) F. G. Keyes. — *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs* (1951), **73**, 589.

(28) T. Kihara et N. Kotani. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* (1942), **24**, 76 et (1943) **25**, 602.

(29) J. E. Lennard-Jones et A. F. Devonshire. — *Proc. Roy. Soc.* (1924), **106**, 441 et (1925), **107**, 157.

(30) L. Lindsay, Le Roy et A. Bromley. — *Ind. Eng. Chem.* (1950), **42**, 1508.

(31) J. C. Maxwell. — *Phil. Mag.* (1860), **19**, 9 et 28 ; **20**, 21.

(32) J. Meixner. — *Zeitschr. Naturforschung* (1923), **8 a**, 69.

(33) A. Michels, A. C. Schipper et W. H. Rintoul. — *Physica* (1953), **19**, 1011.

(34) J. R. Partington. — *An advanced Treatise on physical. Chemistry*, I. Properties of Gases, London, 1949.

(35) K. Schaefer. — *Zeitschr. physikal. Chem.* (1943), **B 53**, 149.

(36) K. Schaefer. — *Naturwissenschaften* (1947), **34**, 104 et 137.

(37) K. Scheele et W. Heuse. — *Ann. der Physik* (1917), **37**, 78 et (1918), **40**, 473.

(38) H. Schmick. — *Physikal Zeitschr.* (1932), **29**, 638.

(39) W. Schudel. — *Schweiz. Verein Gasu. Wasserfach* (1942), **22**, 112 et 131.

(40) E. A. Stoliarow. — *Shurn. fis. khimii* (1950), **24**, 761.

(41) E. A. Stoliarow, W. W. Ipatjew et W. Teodorovitch. — *Shurn. fis. khimii* (1950), **24**, 166.

(42) M. Thiessen. — *Verh. deutsch phys. Ges.* (1902), **4**, 348.

(43) M. Trautz. — *Ann. der Physik* (1931), **8**, 707 et (1933), **18**, 816.

(44) M. Trautz et K. F. Kipphan. — *Ann. der Physik* (1929), **2**, 743.

(45) M. Trautz et F. W. Stauf. — *Ann. der Physik* (1929), **2**, 737.

(46) J. Wachsmuth. — *Physikal. Zeitschr.* (1908), **7**, 235.

(47) A. Wassiliewa. — *Physikal. Zeitschr.* (1904), **5**, 737.

(48) E. Whalley et W. G. Schneider. — *J. chem. Physics* (1952), **20**, 657.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION RAYLEIGH PAR LE QUARTZ

par JEAN CHAPELLE et Mlle LUCIENNE TAUREL
Faculté des Sciences de Nancy
Centre d'Etudes cristallographiques

Manuscrit reçu le 14-12-54

SOMMAIRE

Etude expérimentale de la lumière diffusée par un monocristal de quartz en fonction de la température.

Si on admet que la fraction qui varie linéairement en fonction de la température est due aux ondes d'agitation thermique, on constate que les résultats obtenus en lumière polarisée sont en bon accord avec ceux que fournit la théorie continue.

D'autre part, la comparaison à l'intensité de la lumière diffusée par le benzène conduit, pour ce liquide, à une constante de RAYLEIGH $R_B = (25 \pm 3).10^{-6}$ pour $\lambda = 4.358$ Å.

1. Etudes antérieures faites sur l'intensité de la lumière diffusée par le quartz.

En raison de ses qualités mécaniques, le quartz est le cristal sur lequel la diffusion RAYLEIGH a été la plus étudiée.

Déjà en 1919, STRUTT (1) fit sur le quartz de belles expériences qualitatives. De 1927 à 1932, LANDSBERG et ses collaborateurs (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), mirent en évidence la diffusion moléculaire due aux ondes d'agitation thermique.

Ce n'est qu'en 1934 (10) que MATOSSI ébaucha une théorie appliquable aux corps anisotropes et essaya la mesure du facteur de dépolarisation en lumière incidente naturelle. Ses résultats ne sont pas en bon accord avec les formules théoriques.

L'étude a été reprise par MOTULÉVICH (11) en 1949 aux points de vues expérimental et théorique. Les formules auxquelles aboutit MOTULÉVICH ne tiennent pas compte de la biréfringence du cristal. Dans le cas actuel, cette biréfringence est de l'ordre de 0,01. Les résultats théoriques fournis par cet auteur sont donc voisins de ceux auxquels conduisent les formules que nous avons indiquées dans un article précédent (12). Son travail expérimental a consisté à comparer les intensités totales diffusées par le quartz pour différentes orientations. L'auteur introduit cependant des corrections assez arbitraires afin d'évaluer la fraction RAMAN de la lumière diffusée.

Il nous a donc semblé nécessaire de reprendre l'étude de la diffusion RAYLEIGH par le quartz. Nous avons travaillé en lumières incidente et diffusée polarisées, de manière à avoir quatre résultats expérimentaux pour une orientation donnée. D'autre part, nous avons comparé la diffusion par le quartz à celle du benzène afin de déterminer l'intensité absolue de la lumière diffusée par le quartz.

2. Dispositif expérimental.

Nous avons étudié la diffusion de la lumière par le quartz en fonction de la température entre 20° et 200° C environ.

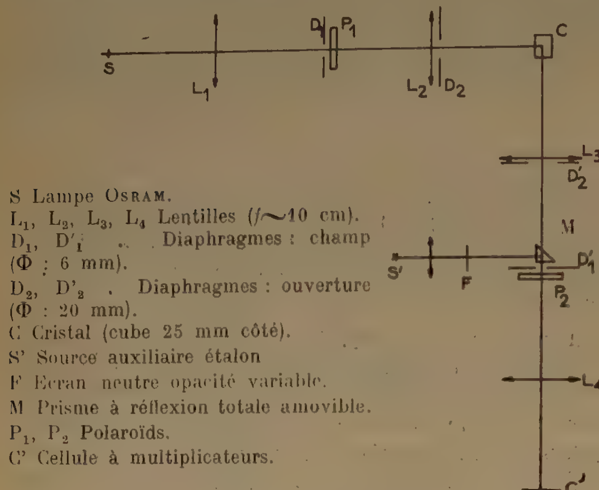
Dans la mesure où la structure réelle ne varie pas, il est possible de séparer la diffusion moléculaire, proportionnelle à la température absolue, de toutes les autres causes de diffusion : imperfections du cristal, effet RAMAN.

Le schéma du dispositif expérimental est indiqué figure 1. Celui de la boîte porte cristal, figure 2.

Nous avons employé comme source lumineuse une lampe à vapeur de mercure haute pression OSRAM, type H.B.O. 500. Sa surface émissive est de 10 mm². Son rayonnement est constitué par les raies du mercure : 3.650, 4 047, 4 358, 5 770, 5 790 Å. et un spectre continu d'intensité à peu près équivalente à celle du spectre de raies.

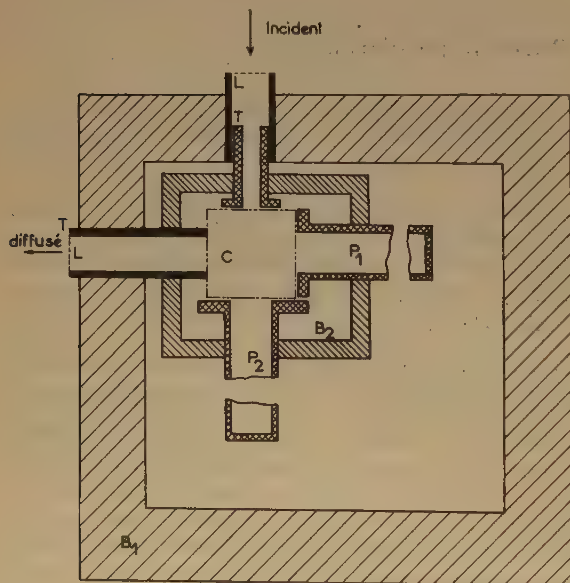
Comme récepteur, nous avons utilisé une cellule LALLEMAND à multiplicateurs d'électrons à 20 étages ; des flux lumineux dans le rapport de 1 à 300 peuvent être comparés avec une bonne précision en faisant varier la tension appliquée à la cellule.

Nous avons eu la chance de disposer d'un instrument dont la sensibilité ne variait pratiquement pas sur un intervalle de temps de 15 jours. Au bout d'un an de fonctionnement, de faibles fluctuations de sensibilité se sont manifestées, et nous avons été conduits à contrôler cette sensibilité à l'aide d'une source auxiliaire S′ (fig. 1).



S Lampe OSRAM.
L_1, L_2, L_3, L_4 Lentilles ($f \sim 10$ cm).
D_1, D'_1 .. Diaphragmes : champ (Φ : 6 mm).
D_2, D'_2 . Diaphragmes : ouverture (Φ : 20 mm).
C Cristal (cube 25 mm côté).
S' Source auxiliaire étalon
F Ecran neutre opacité variable.
M Prisme à réflexion totale amovible.
P_1, P_2 Polaroïds.
C' Cellule à multiplicateurs.

Fig. 1. — Dispositif expérimental utilisé



C cristal.
P_1, P_2 Pièges à lumière.
T (Tubes noircis intérieurement).
B_1, : Boîte calorifugée.
B_2 . Boîte contenant le cristal.
L lame de verre.

Fig. 2. — Boîte porte-cristal.

Finalement, c'est la stabilité de fonctionnement de la lampe OSRAM qui a limité la précision de nos mesures. Afin de travailler dans des conditions aussi semblables que possible, nous avons vérifié la valeur du flux lumineux incident à l'aide d'une cellule à couche d'arrêt recevant une faible fraction de ce flux.

3. Résultats expérimentaux.

a) *Intensités relatives des 4 composantes observées.*

Dans ce qui suit, nous appellerons OZ l'axe ternaire du cristal. OX un axe binaire et OY l'axe perpendiculaire aux deux axes précédents.

Afin de ne pas être gênés par les phénomènes de polarisation rotatoire, nous nous sommes placés dans un seul cas, celui où le faisceau incident est parallèle à OY et où le faisceau diffusé est parallèle à OX.

Nous conviendrons de représenter par I un vecteur lumineux perpendiculaire au plan XOY, par *i* un vecteur lumineux situé dans le plan XOY. Une composante de la lumière diffusée sera ainsi représentée par deux lettres, la première étant relative au faisceau incident, la seconde au faisceau diffusé. Ainsi I*i* représentera la déviation du galvanomètre associé à la cellule lorsque le vecteur lumineux du faisceau incident est perpendiculaire au plan XOY et celui du faisceau diffusé se trouve dans le plan XOY.

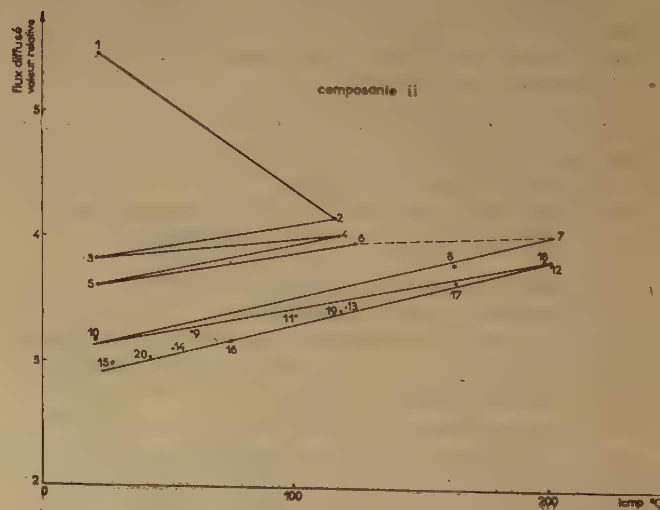


Fig. 3. — Composante *ii*.

Nous avons imposé au cristal des variations de température de 10° par heure, et nous avons, avant chaque mesure, laissé constante la température du thermostat pendant 14 heures.

La figure 3 fournit un exemple typique des résultats obtenus. Les numéros placés sur la figure indiquent l'ordre dans lequel les mesures ont été faites.

De 1 à 6 nous avons travaillé entre 20 et 120°. On constate que par températures décroissantes les résultats se placent sur des droites parallèles, que raccordent entre elles les résultats obtenus par températures croissantes. Lorsqu'on augmente le nombre de cycles, les résultats obtenus pour des températures croissantes et décroissantes ont tendance à se superposer.

De 7 à 20 nous avons travaillé entre 20° et 200°. De nouveau, le phénomène précédent se manifeste et on constate que finalement tous les points se placent sur la même droite.

Lorsqu'on attend un certain temps (un ou deux mois) avant d'examiner de nouveau le cristal, on observe, à température ordinaire, le même résultat que dans la mesure 1.

Il ne semble pas que les phénomènes que nous venons de décrire, et que nous avons constatés sur deux cristaux d'origine différente (*) aient été observés antérieurement. Le principe même de la méthode utilisée se trouve gravement infirmé : il n'est pas légitime d'admettre que la structure réelle ne varie pas en fonction de la température. Tout ce que nous pouvons faire, c'est étudier les résultats obtenus par températures décroissantes, ou au bout d'un certain nombre de cycles, et examiner s'ils vérifient les formules théoriques de la diffusion moléculaire.

Nous avons fait 5 séries de mesures sur deux cristaux différents. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I ; ceux qui ont déjà été publiés [13] correspondent aux séries 1 et 2. Les séries 1, 2, 3, 4 ont été faites sur le même cristal, la série 5 sur un autre. Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés pour obtenir les équations que nous indiquons.

Toutes les valeurs indiquées sont ajustées de manière à ce que la fraction de II proportionnelle à la température absolue soit égale à 100 à 20° C. Nous la représenterons par (II).

A titre d'exemple, nous indiquons figure 4 et figure 5, les courbes qui conduisent aux expressions des composantes en fonction de la température pour la série de mesures n° 2.

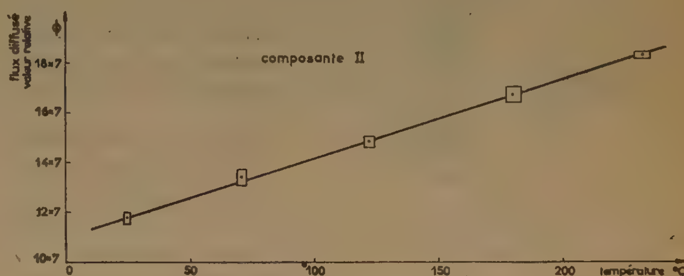


Fig. 4. — Composante II.

TABLEAU I

Résultats expérimentaux de l'étude de la diffusion Rayleigh par le quartz.

N° de la série	Equation II = f(T)	(II)	Equation Ii = f(T)	(Ii)	Equation iI = f(T)	(iI)	Equation ii = f(T)	(ii)
1	12,90 + 0,341 T	100	3,02 + 0,0256 T	7,5	3,4 + 0,0228 T	6,7	4,75 + 0,0225 T	6,5
2	24 + 0,341 T	100	3,4 + 0,0244 T	7,15	3,92 + 0,0226 T	6,6	5,75 + 0,0191 T	5,6
3	18,5 + 0,341 T	100	3,35 + 0,0256 T	7,5	2,9 + 0,0224 T	7,15	6,25 + 0,0197 T	5,75
4	10,2 + 0,341 T	100	2,7 + 0,0240 T	7,05	3,72 + 0,0238 T	7	4,83 + 0,0202 T	5,9
5	15,45 + 0,341 T	100	3,9 + 0,0242 T	7,15	5,2 + 0,0223 T	6,55	6,2 + 0,0194 T	5,7
Valeurs moyennes		100		7,27 ± 0,18		6,80 ± 0,22		5,97 ± 0,27

(*) Ces cristaux de quartz nous ont été fournis par M. Andrieux, Chef de division au S.R.C.T. des P.T.T., à qui nous exprimons nos bien vifs remerciements.

Il résulte du tableau I que l'erreur relative est inférieure ou égale à 5 %.

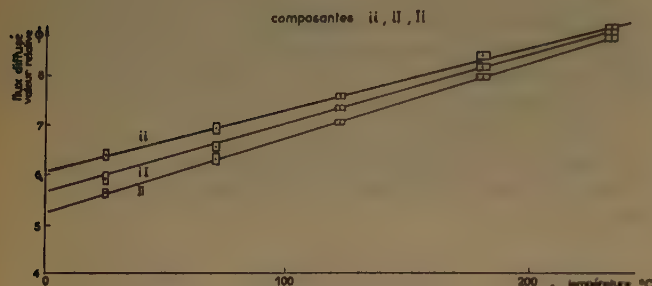


Fig. 5. — Composantes *ii*, *i*I, I*i*.

b) *Comparaison au benzène.*

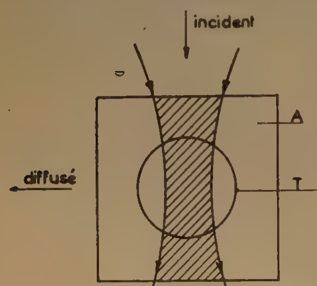


Fig. 6. — Schéma de la cuve diffusant le benzène.

Nous avons remplacé le quartz par une cuve A remplie de benzène ayant exactement les mêmes dimensions extérieures que le cristal examiné.

Dans la partie centrale de la cuve, nous avons placé un tube scellé T contenant du benzène déshydraté et distillé sous vide plusieurs fois. La figure 6 représente la coupe du dispositif utilisé.

Dans nos premières mesures [14] l'extrémité du tube avait une section carrée. L'expérience nous a montré que la lumière parasite est plus considérable que lorsqu'on laisse au tube la forme cyclindrique. Tous les résultats que nous indiquons ont été obtenus à l'aide d'un tube de 14 mm de diamètre.

Tableau II

Corrections effectuées dans l'étude de la diffusion Rayleigh par le benzène.

	(II)	(I*i*)	(*i*I)	(*ii*)
Lectures au galvanomètre associée à la cellule.....	8 949	2 565	2 565	2 622
Lectures corrigées de la lumière parasite	8 892	2 565	2 565	2 565

Nous avons consigné dans le tableau II les résultats obtenus au cours d'une série de mesures. Les résultats des lectures sont ajustés de manière à ce qu'ils correspondent à un (II) de 100 pour le quartz à 20°.

En principe, on devrait obtenir des résultats identiques pour (I*i*) et (*ii*). La valeur trop forte de (*ii*) est due à de la lumière parasite, par suite, vraisemblablement, des réflexions sur le tube de verre central. Nous admettrons que (II) et (*ii*) doivent être affectés de la même correction.

Trois séries de mesures ont été faites, à la suite des expériences marquées 3, 4, 5 dans le tableau I. Nous indiquons dans le tableau III les résultats obtenus pour chaque série de mesures, compte tenu des corrections dues à la lumière parasite. Il résulte de cette correction que (I*i*), (*i*I), (*ii*) sont identiques.

Tableau III

Résultats de l'étude de la diffusion Rayleigh par le benzène

n° de la série	(II)	(I*i*)
3	8 683	2 401
4	9 941	2 812
5	8 892	2 565
Moyenne	9 172 ± 443	2 593 ± 146

4. Comparaison aux résultats théoriques.

Nous avons montré précédemment [12] que, dans les conditions expérimentales où nous nous plaçons, le flux diffusé par une onde active est donné par la formule :

$$\Phi_{ik} = \frac{16\, n_i^4\, n_k^4}{(n_i+1)^4\,(n_k+1)^4} \cdot \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{k\,T}{\rho\, V^2}\, B^2_{ki}\, \Phi_0\, a\, d\, \omega$$

Dans cette expression : *i* représente l'axe de l'ellipsoïde des indices parallèle au vecteur lumineux incident, *k* celui qui est parallèle au vecteur lumineux diffusé.

V est la vitesse de propagation de l'onde active.

B_{ki} est une fonction des constantes élasto-optiques, de la direction de propagation de l'onde élastique active et du vecteur élongation correspondant.

$\frac{\Phi_0}{2}$ est le flux lumineux incident en lumière polarisée.

$a d\omega = a\,\frac{s}{l^2}$ est une grandeur qui ne dépend que des dimensions géométriques du montage.

Le tableau de correspondance entre les B_{ki} et les composantes observées est le suivant :

Composante observée	(II)	(I*i*)	(*i*I)	(*ii*)
B_{ki}	B_{zz}	B_{yz}	B_{zx}	B_{yx}

Le tableau des constantes élasto-optiques du quartz est :

$$\begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & -p_{14} & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ p_{41} & -p_{41} & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & p_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{14} & \frac{p_{11}-p_{12}}{2} \end{vmatrix}$$

Les coefficients B_{ki} sont donnés par les relations suivantes :

$$B_{zz} = p_{31}\,\alpha l + p_{31}\,\beta m + p_{33}\,\gamma n$$
$$B_{yz} = p_{41}\,\alpha l - p_{41}\,\beta m + p_{44}\,(m\gamma + n\beta)$$
$$B_{zx} = p_{44}\,(n\alpha + l\gamma) + p_{41}\,(l\beta + m\alpha)$$
$$B_{yx} = p_{14}\,(n\alpha + l\gamma) + \frac{p_{11} - p_{12}}{2}\,(l\beta + m\alpha)$$

Dans ces expressions, $\alpha\ \beta\ \gamma$ sont les cosinus directeurs du vecteur élongation de l'onde acoustique active, $l\ m\ n$ ceux de la direction de propagation de cette onde.

Lorsqu'on éclaire suivant OY et qu'on observe suivant OX, on a :

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad m = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad n = 0$$

et :

$$B_{zz} = \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}}\, p_{31}$$
$$B_{yz} = \frac{\alpha - \beta}{\sqrt{2}}\, p_{41} + \frac{\gamma}{\sqrt{2}}\, p_{44}$$
$$B_{zx} = \frac{\gamma}{\sqrt{2}}\, p_{44} + \frac{\beta + \alpha}{\sqrt{2}}\, p_{41}$$
$$B_{yx} = \frac{\gamma}{\sqrt{2}}\, p_{14} + \frac{\beta + \alpha}{\sqrt{2}}\, \frac{p_{11} - p_{12}}{2}$$

Pour obtenir les valeurs de ces expressions nous avons utilisé les constantes élasto-optiques du quartz indiquées par Pockels [18] soit :

$p_{11} = 0{,}137$ $p_{12} = 0{,}249$ $p_{13} = 0{,}258$ $p_{14} = -0{,}029$
$p_{41} = -0{,}042$ $p_{31} = 0{,}257$ $p_{44} = -0{,}0685$ $p_{33} = 0{,}097$

Pour les constantes élastiques, nous avons utilisé deux ensembles de valeurs :

Tableau IV

Valeurs des expressions $\frac{B^2_{ki}}{\rho V^2}$

Vitesses de propagation et cosinus directeurs du vecteur élongation		$10^{14} \cdot \frac{B^2_{zz}}{\rho V^2}$ (Ii)		$10^{14} \cdot \frac{B^2_{yz}}{\rho V^2}$ (II)		$10^{14} \cdot \frac{B^2_{zx}}{\rho V^2}$ (iI)		$10^{14} \cdot \frac{B^2_{yx}}{\rho V^2}$ (*ii*)	
Constantes élastiques A	Constantes élastiques B	A	B	A	B	A	B	A	B
$\rho V_1^2 = 60{,}49.10^{10}$ $\alpha_1 = 0{,}078$ $\beta_1 = -0{,}628$ $\gamma_1 = 0{,}776$	$\rho V_1^2 = 58{,}88.10^{10}$ $\alpha_1 = 0{,}085$ $\beta_1 = -0{,}590$ $\gamma_1 = 0{,}802$	1,650	1,429	0,567	0,587	0,051	0,096	0,006	0,002
$\rho V_2^2 = 33{,}21.10^{10}$ $\alpha_2 = 0{,}694$ $\beta_2 = -0{,}523$ $\gamma_2 = -0{,}496$	$\rho V_2^2 = 32{,}5.10^{10}$ $\alpha_2 = 0{,}694$ $\beta_2 = -0{,}541$ $\gamma_2 = -0{,}473$	0,290	0,238	0,044	0,058	0,108	0,104	0,005	0,004
$\rho V_3^2 = 91{,}63.10^{10}$ $\alpha_3 = 0{,}716$ $\beta_3 = 0{,}574$ $\gamma_3 = 0{,}396$	$\rho V_3^2 = 90{,}08.10^{10}$ $\alpha_3 = 0{,}716$ $\beta_3 = 0{,}595$ $\gamma_3 = 0{,}365$	5,993	6,296	0,060	0,050	0,361	0,356	0,382	0,392
Somme des quantités $B^2_{ki}/\rho V^2 . 10^{14}$		7,933	7,963	0,671	0,695	0,520	0,556	0,393	0,398
$\frac{n_i^4\ n_k^4}{(n_i+1)^2\ (n_k+1)^2}$	$\sum \frac{B^2_{ki}}{\rho V^2}$	$6{,}549.10^{-14}$	$6{,}569.10^{-14}$	$0{,}545.10^{-14}$	$0{,}565.10^{-14}$	$0{,}422.10^{-14}$	$0{,}452.10^{-14}$	$0{,}314.10^{-14}$	$0{,}318.10^{-14}$

A. Les résultats de MASON [17] obtenus à partir de plaques piézo-électriques mises en résonance :

$C_{11} = 86,05.10^{10}$ dynes/cm² $\qquad C_{14} = 18,25.10^{10}$

$C_{12} = 7,85.10^{10}$ $\qquad C_{33} = 107,1.10^{10}$

$C_{13} = 10,45.10^{10}$ $\qquad C_{44} = 58,68.10^{10}$

(Dans le cas du quartz, les constantes à induction constante ou à champ constant peuvent être confondues).

B. Les résultats indiqués par MOTULÉVICH [11] obtenus par diffraction ultrasonore :

$C_{11} = 85,4.10^{10}$ $\qquad C_{14} = 16,8.10^{10}$

$C_{12} = 7,3.10^{10}$ $\qquad C_{33} = 105,6.10^{10}$

$C_{13} = 14,4.10^{10}$ $\qquad C_{44} = 57,1.10^{10}$

Nous indiquons, dans le tableau IV, les valeurs des expressions $\frac{B_{ki}^2}{\rho V^2}$ pour chacune des ondes actives qui interviennent dans la diffusion RAYLEIGH ainsi que la somme des résultats pour les trois ondes actives.

a) *Intensités relatives des quatre composantes observées.*

La comparaison aux résultats expérimentaux est faite dans le tableau V. Les valeurs théoriques y sont indiquées en valeur relative, (II) étant pris arbitrairement égal à 100.

R_B est le rapport de RAYLEIGH. Sa valeur théorique est [19] :

$$R_B = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} k T \beta (n^2_B - 1)^2 \cdot \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$$

Dans cette expression, β = coefficient de compressibilité isotherme $= + 97.10^{-12}$ c.g.s., ρ = facteur de dépolarisation en lumière naturelle $= 0,435$ [15], n_B = indice du benzène $= 1,52$, n_V = indice de la cuve en verre $= 1,47$, $n = n_B/n_V = 1,03$, Φ_0 = flux total incident.

On peut écrire :

$$\Phi_B = R_B \cdot \frac{16\, n^2_V}{(1 + n_V)^4} \frac{1}{n^2_B} \Phi_0 \, d\omega.$$

Pour une longueur d'onde donnée, on a donc, en représentant par Φ_Q le flux total diffusé par le quartz lorsqu'il tombe sur lui un flux incident Φ_0 :

$$\frac{\Phi_Q}{\Phi_B} = \frac{1}{(n^2_B - 1)^2} \frac{1}{\beta} \cdot \frac{6 - 7\rho}{6(1 + \rho)} \frac{(1 + n_V)^4}{n^2_V} n^2_B \sum \frac{n_i^4\, n_k^4}{(n_i + 1)^2 (n_k + 1)^2} \frac{B^2_{ki}}{\rho V^2}$$

Le tableau VI contient les valeursde Φ_Q/Φ_B pour $\lambda = 4\,358$ Å. et à 20° C pour les ensembles A et B de constantes élastiques.

Ces résultats demeurent valables quelle que soit la longueur d'onde lorsqu'on suppose que les indices

TABLEAU V

Intensités relatives des composantes observées. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

	(II)	(I*i*)	(*i*I)	(*ii*)	$\rho = \frac{(ii) + (Ii)}{(II) + (Ii)}$ nat.
Données A	100	8,35	6,45	4,8	0,123
Données B	100	8,6	6,9	4,85	0,126
Valeurs obtenues par MATOSSI [10]					0,23 ± 0,06
Valeurs expérimentales observées	100	7,27 ± 0,18	6,8 ± 0,22	5,97 ± 0,27	0,12 ± 0,04

L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est bon. Il semble cependant que la précision de nos mesures soit suffisante pour qu'on puisse affirmer un léger désaccord pour les composantes (I*i*) et (*ii*). La première est trop faible, la seconde trop forte.

b) *Comparaison au benzène.*

Avec les notations utilisées précédemment, le flux diffusé par le benzène est :

$$\Phi_B = R_B \cdot \frac{16\, n^2}{(1 + n)^4} \cdot \frac{16\, n^2_V}{(1 + n_V)^4} \cdot \frac{1}{n^2_B} \cdot \Phi_0 \, d\omega.$$

TABLEAU VI

Comparaison de la diffusion RAYLEIGH du quartz et du benzène.

$\frac{\Phi_Q}{\Phi_B}$ théorique pour $\lambda = 4.358$ Å.	Ensemble de constantes A	$6,44.10^{-3}$
	Ensemble de constantes B	$6,52.10^{-3}$
$\frac{\Phi_Q}{\Phi_B}$ expérimental pour une source non monochromatique		$(7,1 \pm 0,6)10^{-3}$

du quartz et du benzène possèdent la même dispersion et que la variation de ρ en fonction de

longueur d'onde est négligeable. En fait, le rapport Φ_Q/Φ_B varie de 10 % environ lorsqu'on passe de 3 000 Å à 6 000 Å. La source utilisée n'étant pas monochromatique, nous nous sommes bornés à indiquer Φ_Q/Φ_B pour une longueur d'onde moyenne.

Nous indiquons également dans le tableau VI la valeur expérimentalement observée. A la précision des mesures près, il y a accord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

5. Conclusions.

Il y a tout lieu de penser que les variations d'intensité observées dans le quartz en fonction de la température sont dues aux ondes d'agitation thermique qui sillonnent le cristal.

Les résultats déduits de la théorie continue sont vérifiés avec une bonne approximation, les légères différences qu'on observe pouvant être dues à la précision avec laquelle les constantes élastiques et élasto-optiques sont connues.

Une autre conséquence de ce travail est la justification indirecte de la formule donnant l'intensité absolue de la lumière diffusée par le benzène. Cette formule conduit à un facteur de Rayleigh : $R_B = 26{,}7.\ 10^{6}$ pour $\lambda = 4\ 358$ Å. à 20° C. Lorsqu'on utilise les résultats obtenus pour le quartz ainsi que les formules de la théorie « continue », on trouve, pour la même longueur d'onde :

$$R_B = 24{,}8 \pm 2{,}5.10^{-6} \quad \text{(constantes A)}$$

$$R_B = 25{,}8 \pm 2{,}5.10^{-6} \quad \text{(constantes B)}$$

Ce résultat est en accord avec les mesures de Monique Harrand [16] :

$$R_B = 27{,}8.10^{-6}$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) Strutt. — *Proc. Roy. Soc.* (A) (1949, **95,** p. 476.
(2) Landsberg. — *Z. f. Phys.* (1927), **43,** p. 773.
(3) Landsberg. — *Z. f. Phys.* (1927), **45,** p. 442.
(4) Landsberg et Mandelstam. — *Naturwissenschaften. Juli* (1928).
(5) Landsberg et Mandelstam. — *Z. f. Physik* (1928), **50,** p. 769.
(6) Landsberg et Leontowich. — *Z. f. Physik* (1928), **53,** p. 439.
(7) Landsberg et Wulfsöhn. — *Z. f. Physik* (1929) **58,** p. 95.
(8) Landsberg. — *Z. f. Physik* (1932), **73,** p. 502.
(9) Leontowich et Mandelstam. — *Phys. I.S.d. Soviet Union* (1932), **1,** p. 317.
(10) Matossi. — *Z. f. Physik* (1934), **92,** p. 425.
(11) Motulevich. — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.* (1947), **2,** p. 390.
(12) J. Chapelle, J. Barriol et Mlle L. Taurel. — *Journ. de Chim. Phys.* (1954), **51,** p. 331.
(13) Mlle Taurel et J. Chapelle. — *C. R.* (1953), **237,** p. 1510.
(14) Mlle L. Taurel et J. Chapelle. — *C. R.* (1954), **238,** p. 73.
(15) De Vaucouleurs. — *Annales de Physique* (1951), **6,** p. 292.
(16) Monique Harrand. — *Annales de Physique* (1953), **8,** p. 646.
(17) Mason. — *Piezoelectric crystals and their applications to Ultrasonics*, Van Nostrand, New York (1950), p. 84.
(18) Pockels. — *Z. Kristalophik.* Teubner. Leipzig (1906).
(19) J. Cabannes. — *La diffusion moléculaire de la lumière.* (1929)

DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE :

I. - Mécanisme en solution d'acide phosphorique concentré.

par Mme D. LAFORGUE-KANTZER
Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S., Bellevue

Manuscrit reçu le 22-12-54

SOMMAIRE

L'étude cinétique de la dissolution d'une anode de cuivre dans l'acide phosphorique concentré permet d'envisager le mécanisme de l'ionisation aux divers stades de l'électrolyse et de déceler les réactions secondaires.

Une étude antérieure [1] sur le polissage électrolytique du cuivre en milieu phosphorique nous a conduit à poser le problème plus général de la dissolution anodique dans les domaines où n'apparaît pas le polissage. Plus précisément, il paraissait souhaitable d'atteindre le mécanisme électronique du passage en solution et de mettre en évidence la nature chimique et le rôle des composés formés. Nous étudierons d'abord ici l'électrolyse de solutions de PO_4H_3 pur concentrées (4N à 20N) analogues aux bains de polissage.

La littérature [2] donne peu de renseignements sur les polarisabilités et les degrés d'hydratation des anions orthophosphoriques. Guérin et Kozicki [3] ont récemment étudié chimiquement le système CuO-P_2O_5-H_2O. Il semble que l'étude électrochimique de la dissolution du cuivre en milieu phosphorique puisse apporter une confirmation de l'existence de certains composés et une mesure de leur stabilité. Nous en discuterons dans la deuxième partie.

I. Méthodes d'étude du mécanisme de dissolution.

Une méthode simple d'étude du mécanisme, due à R. Audubert [4], a permis récemment à Lameau [5] et Dubois [6] de montrer que dans une solution sulfurique diluée de SO_4Cu la dissolution du cuivre se faisait par décharge préalable de l'anion. Rappelons les critères utilisés :

Selon que l'ionisation d'une anode de métal M est directe :



$$M \rightarrow M^{+\nu} + \nu\theta \qquad (1)$$

ou indirecte :



$$A^- \rightarrow A + \theta \quad A + M \rightarrow AM \rightarrow A^- + M^+ \qquad (2)$$

la densité du courant d'électrolyse I, résultante de deux processus inverses, s'écrit [7].

1. Dans le premier cas :

$$I_1 = K_1 S_M e^{-\frac{W_1 - \alpha\nu FV}{RT}} - K_1'|M^+| e^{-\frac{W'_1 + \beta\nu FV}{RT}} = I\alpha - I\beta \qquad (3)$$

où W_1 et W'_1 sont les énergies d'activation des deux processus, V le potentiel anodique, K_1 et K'_1 des constantes, S_M un terme de surface, α et β les coefficients de transfert énergétique, ν la valence de l'ion, $|M^+|$ l'activité des ions M^+ au contact de l'anode. F, R et T ont le sens habituel.

Aux potentiels anodiques élevés, I est sensiblement égal à $I\alpha$. Au contraire, si V est faible, on peut former la différence $I\beta = I\alpha - I$ (en extrapolant $I\alpha$). Si $|M^+|$ peut être considéré comme constant, *la quantité* $I\beta = I\alpha - I$ *est une fonction exponentielle de V.*

2. Dans le deuxième cas :

$$I_2 = K_2|A^-| e^{-\frac{W_2 - \alpha\nu FV}{RT}} - K'_2|A| e^{-\frac{W'_2 + \beta\nu FV}{RT}}$$

$$\frac{d|A|}{dt} = I - K_3|A| S_M$$

Les lettres ayant des significations homologues de celles définies plus haut.

Dans l'hypothèse où un état de régime est atteint :

$$\frac{dA}{dt} = 0$$

$$I = I\alpha - \frac{K_2}{K_3 S_M} I e^{-\frac{W'_2 + \beta\nu FV}{RT}}$$

C'est la quantité $\frac{I\alpha - I}{I}$ *qui est une fonction exponentielle de V.*

Dans le cas présent, la complexité des phénomènes rend généralement inutilisable cette méthode, et la détermination du mécanisme d'ionisation a nécessité une étude cinétique plus détaillée : les courbes suivantes ont pu être tracées en fonction du temps.

1. intensité du courant d'électrolyse à potentiel constant $I(t)$;

2. potentiel anodique à intensité constante $V(t)$;

3. potentiel d'une électrode-sonde isolée, identique à l'anode et placée au voisinage de celle-ci, $E(t)$;

4. surtension « instantanée » ou « actuelle », $\Delta = (V - E)/t$.

II. Dispositif expérimental.

La cellule est en forme de H (fig. 1).

Les électrodes sont en cuivre pur à 99,9 %, vernies sur une face, elles sont horizontales. Les tiges qui les portent sont gainées de polyvinyle, l'anode A, perforée, laisse s'écouler les produits d'attaque sur

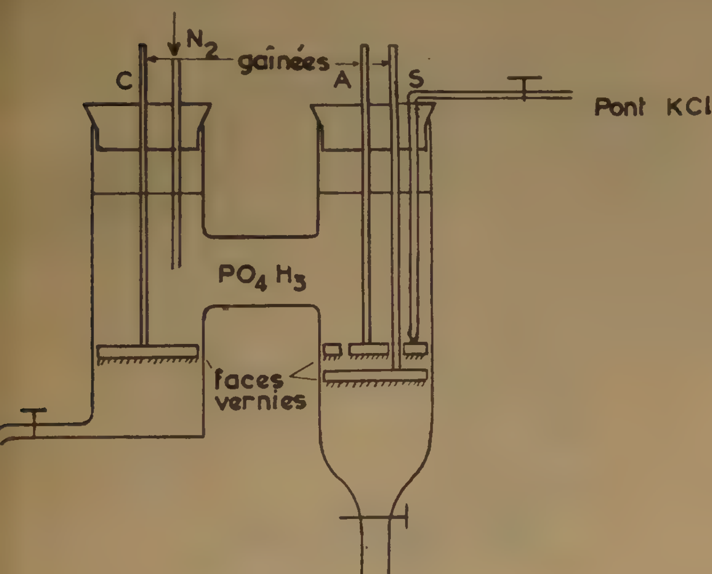


Fig. 1.

la sonde S, identique, placée à 3 mm au-dessous d'elle, qui se trouve ainsi au contact d'une solution de composition aussi voisine que possible de celle de la couche anodique. La solution n'est pas agitée. L'oxygène est préalablement chassé par un courant d'azote R. Les potentiels pris par A et S sont mesurés à 0,1 millivolt près par rapport à une même électrode au calomel saturé (schéma, fig. 2) et seront donnés rapportés à l'électrode à hydrogène normale.

Dans certaines expériences, la différence $V_A - V_S$ a été mesurée directement pour contrôle.

On a fait varier systématiquement la composition du bain, la surface géométrique des électrodes et la température.

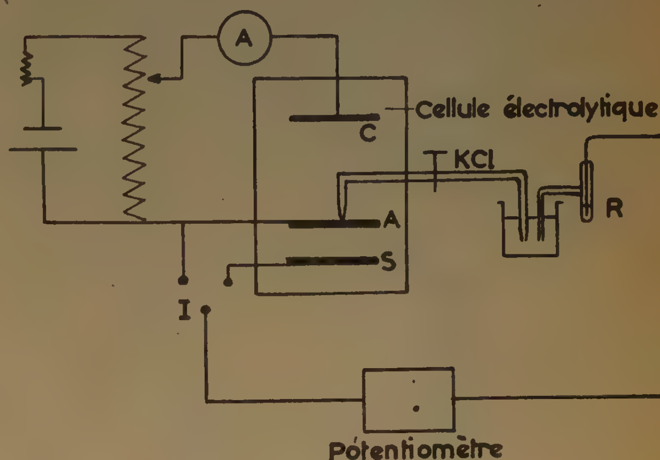


Fig. 2.

III. Allure générale des courbes.

1. Les courbes de surtension Log I $= f(V)$ sont grossièrement analogues pour les diverses solutions étudiées (PO_4H_3 4N à PO_4H_3 20N) initialement vides en cuivre.

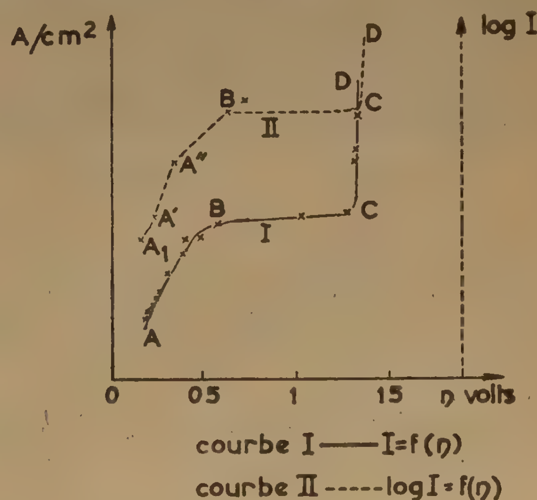


Fig. 3.

On y distingue cinq segments : AA′, A′A″, A″B, BC, CD (fig. 3).

La position du point A′ est bien déterminée et correspond à un potentiel de sonde égal au potentiel d'oxydo-réduction du cuivre (lorsque la solution est initialement vide en cuivre).

Les segments de courbes A′A″ et A″B sont sensiblement linéaires. La détermination du coefficient de transfert énergétique à partir de la pente de la droite donne toutefois des résultats variables selon la concentration initiale et pour certaines concentrations peu reproductibles (surtout en A′A″).

Les résultats donnés correspondent à des valeurs médianes. L'écart maximum ayant pu atteindre 50 mv sur un point tandis que l'écart quadratique moyen n'excède pas 10 mv.

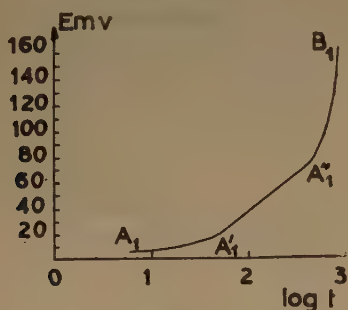


Fig. 4.

Il faut remarquer, de plus, que les densités de courant sont mal déterminées, la surface réelle des électrodes variant. Les courbes ont été tracées, en réalité, en portant pour chaque expérience l'intensité en fonction du potentiel anodique.

2. Les courbes E(t) (fig. 4) se classent en trois faisceaux correspondant aux zones AA′ A′A″ A″B′ :

AA′	$E = a + bt$	$a \sim 0.10$
		$b \sim 5.7.10^{-6}$
A′ A″	$E = a + b \log t$	
A″ B	$E = a + bt$	$b \sim 2.3\ 10^{-5}$

2. Les courbes Δ (t) (fig. 5) se classent en faisceaux homologues des précédents. Dans les deux premiers faisceaux, Δ est d'autant plus grand que I est plus faible.

IV. Etude détaillée des diverses zones déterminées sur la courbe de surtension LogI = f(V). (fig. 3, Courbe II.)

A. *Zone AA′* ($i \leq 10^{-3}$ *A/cm²*). *Très faibles surtensions en ions cuivre.* Dans ce cas, un premier segment de courbe AA_1 non rectiligne est fortement relevé sur l'axe des V. L'électrode reste presque en équilibre avec la solution et il n'y a pas d'électrolyse visible à la cathode. La deuxième partie du segment (A_1A') devient rapidement sensiblement rectiligne après une courte zone d'instabilité due à l'établissement de l'électrolyse visible. Si on admet que dans ce domaine A_1A' la pente de cette droite est $\frac{\alpha \nu F}{RT}$ on trouve pour $\alpha\nu$ les valeurs groupées dans le tableau suivant :

Cette zone peut elle-même se décomposer généralement en deux portions lorsque la cathode n'est pas trop grande et que la solution est *vide initialement en ions cuivre.*

TABLEAU I

Concentrations initiales en PO_4H_3	$\alpha\nu \pm 0{,}05$
4 N	0.60
6 N	0.70
8 N	0.67
18,5 N	0,65
18,8 N	0.58

On peut se demander si, en fait, le segment AA_1 ne correspond pas simplement à la région où le phénomène de retour joue. On peut alors, sans préjuger du processus, extrapoler la droite A_1A' correspondant au courant direct $i\alpha$; l'expérience montre que ou bien i et $i\alpha$ sont sensiblement confondus dès le départ (A et A_1 très voisins), ou bien la portion AA_1 nettement marquée est trop verticale pour permettre une détermination précise.

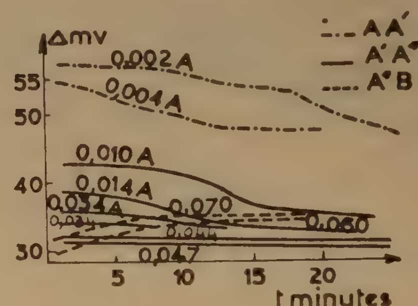


Fig. 5.

Remarque. — Si, au contraire, on trace des courbes de surtension pour des solutions de même concentration en PO_4H_3 initialement *riches en cuivre*, on

peut facilement extrapoler la partie linéaire dans ce domaine de surtension et on trouve que :

$$\log (I\alpha - I) \text{ et } \log \frac{I\alpha - I}{I\alpha} \text{ sont linéaires}$$

$$\text{et } \log \frac{(I\alpha - I)}{I} \text{ non linéaire} \qquad \text{(fig. 6)}$$



Fig. 6.

Le passage en solution du cuivre se ferait donc par ionisation directe selon le schéma (1). L'intersection avec l'axe des V de $\log \frac{I\alpha - I}{I\alpha}$ fournit pour V_0 une valeur voisine de la valeur expérimentale :

V_0 exp moyen.	V_0 trouvé sur courbe.
$0.310 \pm 0{,}010/v$	$0.306/v$

Gn trouve pour $(\alpha + \beta)\,\nu$ sur la courbe : 0,695

Le coefficient de transfert β du phénomène de retour est très faible. L'énergie fournie est donc presque totalement utilisée pour le phénomène direct.

Discussion.

1. Le fait que le phénomène de retour est pratiquement négligeable lorsque la solution contient peu d'ions métalliques est en accord avec la formule (3), mais limite la portée de la méthode ; dans le cas des solutions d'acide initialement pures, on sait d'ailleurs que la méthode subit une deuxième limitation : le terme $|M^{+\nu}|$ varie très vite. En outre, le terme S_M de surface n'est pas non plus nécessairement constant.

Pour les solutions initialement vides en cuivre, la partie AA_1 observée correspond à la zone précédant l'électrolyse.

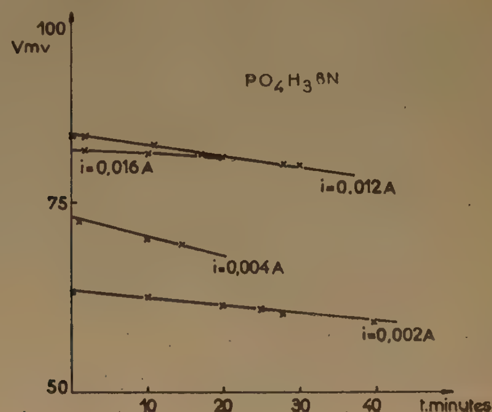


Fig. 7.

2. *Le potentiel anodique* est, à intensité constante, une fonction linéaire, lentement décroissante, du temps (fig. 7) :

$$V = m - nt \quad \text{avec} \quad n = 10^{-5} \text{ à } 10^{-6} \ (*)$$

(*) On sait que lorsque l'attaque du métal, à potentiel constant, est directe, $I = ae^{-bt}$. Si, d'autre part, $i = ae^{-\frac{\alpha\nu FV}{RT}}$ V est bien de la forme $V = m - nt$. Plus rigoureusement, en l'absence d'autre réaction et en négligeant la diffusion :

$$\frac{d\,(M^+)}{dt} = \rho I$$

donc, à l'intensité constante, $|M^+| = \rho It + Mo$. En différenciant l'équation (1) et faisant $\frac{di}{dt} = 0$, on obtient en remplaçant $|M^+|$ par sa valeur :

$$K_1 S_M e^{-\frac{W_1}{RT}} e^{-\frac{\alpha\nu FV}{RT}} \cdot \frac{\alpha\nu FV}{RT} \frac{dv}{dt} - K \rho I e^{-\frac{W_2}{RT}} e^{-\frac{\beta\nu FV}{RT}} + K_2 (\rho I t + Mo) e^{-\frac{W_2}{RT}} \frac{\alpha\nu F}{RT} e^{-\frac{\alpha\nu FV}{RT}} \frac{dv}{dt} = 0$$

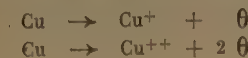
équation différentielle de la forme :

$$af\, e^{fv} \frac{dv}{dt} = be^{-gV} + cg\,(\rho It + Mo)\,(f + g)\,V e^{-gV} \frac{dv}{dt} = 0 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

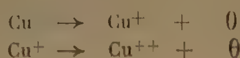
Cela est en faveur d'une ionisation directe, la décharge de l'anion étant inexistante ou plus rapide que l'ionisation directe.

3. Le résultat trouvé dans le cas des solutions initialement cuivrées et au § 2 ne suffit pas à faire rejeter complètement l'hypothèse de la dissolution secondaire à la décharge de l'anion. En effet, il faut penser que d'autres réactions peuvent intervenir (réactions secondaires, dismutation du cuivre, etc...) susceptibles de donner des compensations apparentes.

4. La dissolution du cuivre peut se faire *a priori* sous deux valences : soit simultanément :



soit par palier :



Les valeurs trouvées pour les *coefficients de transfert* (pour les solutions cuivrées ou non) ne suffisent pas à préciser le processus le plus lent qui détermine la cinétique anodique. La valence $\nu = 1$ est possible : ($\alpha = 0.64$, $\beta = 0{,}05$) ; cette hypothèse paraît vraisemblable puisque les activités $|Cu^{+}|$ et $|Cu^{++}|$ sont très faibles, et que $|Cu^{+}| > |Cu^{++}|$ dans ce domaine ; de plus, on sait que les potentiels normaux d'ionisation montrent que la dissolution à l'état cuivrique est « plus facile », c'est-à-dire plus rapide.

La cinétique de la dissolution anodique permet de confirmer cette hypothèse.

5. Le potentiel de l'électrode-sonde est à I constant sensiblement de la forme $E = a + bt$ (fig. 8).

Or : $$E = Eo + \frac{RT}{\nu F} \log |M^{+\nu}|$$

donc : $$|M^{+\nu}| = |Mo^{+\nu}|\, e^{\frac{\nu F b}{RT} t}$$

Or, dans le cas d'une ionisation simple directe, à intensité constante, comme dans le cas d'une attaque indirecte, $M = \rho It + Mo$. Il semble donc qu'il y ait contradiction avec la forme trouvée en première approximation pour E. Cette contradiction est levée si l'on remarque que le cuivre est toujours

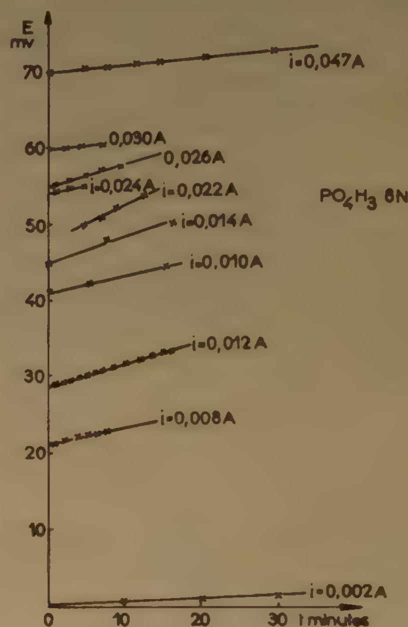
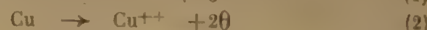


Fig. 8.

soumis à une dismutation. Dans le cas du passage direct, les équations (1), (2), (3) et (4) sont possibles simultanément :









Si l'on prend pour variables $u = e^{(f+g)\varphi}$ et $x = \rho it + Mo$, l'équation devient :

$$A\, du + C \frac{du}{u} - dx = 0$$

compte tenu des conditions initiales $t = 0$, $\varphi = \varphi o$:

$$\rho It + Mo \left(1 - e^{\frac{\beta\nu F (V - V^o)}{RT}}\right) = - \frac{k_2\, SM}{k}\, e^{\frac{W_1 - W_2}{RT}}\, e^{\frac{(\alpha + \beta)\, \alpha\, FV}{RT}} \left(1 + e^{\frac{-\alpha\nu\, FV - Vo}{RT}}\right)$$

Aux surtensions élevées ($\eta = \varphi - \varphi o$ grand) :

$$V = a + \frac{RT}{(\alpha + \beta)\, \nu\, F} \log (\rho\, I\, t + Mo) \sim a + b \log t \text{ si } Mo \text{ est faible par rapport à } \rho\, It.$$

Aux faibles surtensions :

$$\rho\, It + Mo \sim - \frac{k_2}{K_1}\, S_M\, e^{-\frac{W_2 - W'}{RT}} \left(\frac{1 + (\alpha + \beta)\, \nu\, FV)}{RT}\right)$$

$$V = m - nt$$

Au contraire, dans le cas de la décharge de l'anion, l'intensité reste constante à potentiel constant et vice-versa

avec :

$$\frac{|Cu^+|^2}{Cu^{++}} = K = 2,7.10^{-6} \text{ à } 25°$$

Par suite :

$$\frac{d\,|Cu^{++}|}{dt} = \rho\, I + K\,|Cu^{++}|$$

$$|Cu^{++}| = \rho\, It + |Cu^{++}_o|\; e^{Kt}$$

Si $Cu^{++}_o \sim 0$, l'expression de $|Cu^{++}|$ se réduit à $|Cu^{++}| = \rho It$, mais si $|Cu^{++}_o| \neq 0$, et si I est faible — et pour de courtes durées :

$$|Cu^{++}| \sim |Cu^{++}_o|\; e^{Kt}$$

La dismutation existant dans tous les cas, ceci n'est pas caractéristique du passage direct.

6. On a défini ailleurs (9) la surtension « instantanée » ou « actuelle », différence entre le potentiel de l'anode à un moment donné et le potentiel d'une électrode identique plongée dans la solution.

On constate qu'à intensité constante, la surtension instantanée Δ, mesurée, décroît en fonction du temps et présente deux paliers successifs.

Ceci paraît donc traduire deux processus de vitesses différentes (et d'énergie d'activation différente), ces deux processus pouvant être par exemple le passage à l'état cuivreux et cuivrique, soit une ionisation du métal et indépendamment une décharge, soit encore deux décharges d'anion.

D'après la relation :

$$|Cu^+|^2 / Cu^{++} = K (= 2.7\,10^{-6} \text{ à } 25°)$$

on peut écrire :

$$2\, Cu^+\, dCu^+ /dt = K\; dCu^{++} /dt$$

donc si $|Cu^{++}| > K/2$, la variation d'activité cuivrique est plus rapide, c'est le contraire lorsque $|Cu^+| < |K/2$ donc avant de point A′, la vitesse de variation d'activité cuivrique est la plus rapide et c'est en définitive la vitesse de passage à l'état cuivreux qui est la plus lente.

Etant donné que les courbes Δ(*t*) présentent deux paliers (fig. 5), on peut tracer Log I = *f*(Δ initial) et Log I = *f*(Δ final) (fig. 9).

a) *Log I*(Δ*i*) est représenté par une droite presque parallèle à l'axe des log I ; il existe donc un régime constant où l'anode se met instantanément en équilibre avec la solution. Puisque Δ est sensiblement constant (Δ voisin dans ce domaine de 56 mv), on peut former les quantités :

$$\frac{\text{Log I} - \text{Log I}'}{\text{Log}\,|Cu^{++}| - \text{Log}\,|Cu^{++}|'}$$

qui, si l'ionisation est directe donnent la valeur de α *vrai* ; on trouve pour quatre concentrations de cuivre différentes et PO_4H_3 8N.

α = 1.08
0.91
0.96
0.90

α = 0.96 ± 0.06

Le coefficient de transfert de l'ionisation initiale serait donc voisin de l'unité et l'énergie transférée pour la réaction inverse de décharge pratiquement inexistante.

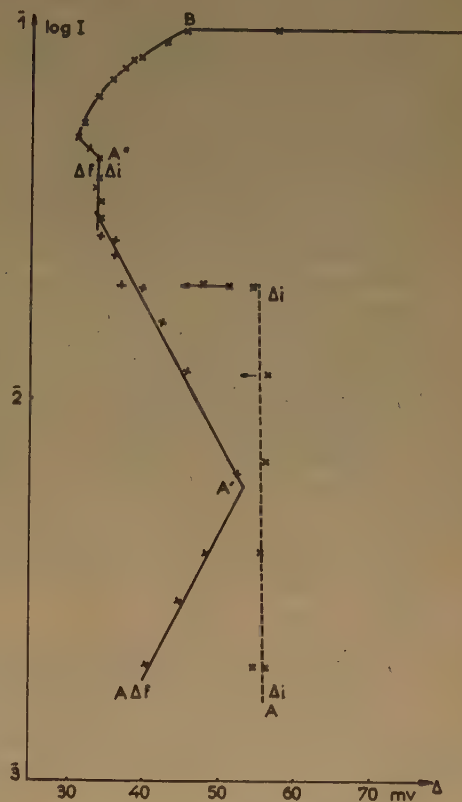


Fig. 9.

b) *Log I*(Δ *final*), au contraire, est représenté par une droite de pente finie, voisine de 2.2. Si l'on envisage une réaction secondaire d'ordre *n* :

$$\frac{n\,\alpha\,\nu}{n - \alpha} = 2,2$$

donc :

ν = 1	*n* = 1	α = 0,69
ν = 2	*n* = 1	α = 0,59

Valeur trouvée directement αν = 0.67

Conclusion

De l'ensemble de ces résultats, il semble que l'on puisse conclure que l'ionisation du cuivre se fait vraisemblablement par voie *directe.* La réaction globale apparente étant : $Cu \rightarrow Cu^{+} + \theta$, avec un coefficient de transfert : $\alpha = 0.67$. : le processus réel étant $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2\theta$ (réaction rapide), $Cu^{++} + Cu \rightarrow 2\ Cu^{+}$ (réaction lente).

Remarque. — Bien que des études, d'ailleurs plus récentes que ces expériences aient semblé montrer qu'en solution diluée de SO_4Cu et même de PO_4H_3 [5, 6], l'ionisation du cuivre se fasse par décharge préalable de l'anion, il semble difficile de conclure ici à un tel processus. Dans ces milieux très concentrés, l'acide phosphorique, d'ailleurs peu ionisé, est pratiquement anhydre. Dans les solutions diluées, la barrière de potentiel principale peut donc être due à la déshydratation des anions : c'est alors ce phénomène, *le plus lent,* qui réglerait la dissolution. Au contraire ici, la décharge des anions, si elle existe, peut être très rapide : la barrière de potentiel principale qui subsisterait serait due à l'arrachement du cuivre du réseau ; tout se passerait alors comme si ce processus, le plus lent, réglait seul le phénomène.

A la précision des mesures, on trouve pour W_1 dans le cas des solution diluées [8] $W_1 = 120.000 + RT \text{ Log } K$ joules (30 Kcal + RT log K), tandis qu'ici on trouverait $W_1 = RT \log K + 85.000$ joules (en extrapolant $i\alpha$ jusqu'à $V = 0$) 20 Kcal + RT log K).

B. *IIe partie de la courbe Log I = f(V). Surtensions moyennes.*

Dans cette zone A'A", la détermination des α donne des résultats variables selon les concentrations en PO_4H_3 et la position de l'électrode. Si les produits peuvent s'écouler, la surtension reste stable. Cela montre bien l'influence des produits formés par réaction chimique.

TABLEAU II

PO_4H_3	$\alpha\nu$
4 N	2
6 N	1.53
8 N	1.57
18.5 N	2.0 à 2.5
18.8 N	1.44 à 29

Ces réactions sont-elles secondaires à une ionisation directe, ou au contraire l'attaque est-elle secondaire à la décharge d'un anion ? Y a-t-il décharge et ionisation simultanées sans réaction directe ?

Nous avons déjà montré [9] que lorsqu'il y a plusieurs processus simultanés, le sens physique de la pente de Log $I(v)$ n'est pas immédiat.

Dans cette zone, nettement différente de la première, il n'est pas question de déterminer le processus de dissolution par la méthode de R. AUDUBERT. Seules les études cinétiques peuvent donner une idée du mécanisme de la réaction.

A potentiel constant, *l'intensité décroît* (fig. 10), ce qui est une caractéristique de l'ionisation *directe* : simultanément : $E = a + b \log t$ (fig. 4), avec $b = 0.06$; or, $E = E_0 + 0.06 \log Cu^{+}$; donc : $Cu^{+} = a + bt$.

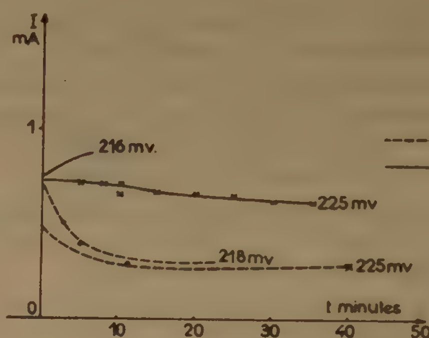


Fig. 10.

Cette forme appartient aussi bien au passage indirect (cas général) qu'au passage direct (conditions éloignées de l'équilibre). Dans cette dernière hypothèse, l'ionisation se ferait soit sous forme monovalente $\left(\text{si } b = 0.06 = \frac{RT}{F}\right)$ [les ions cuivriques étant formés par dismutation (expliquant les « boues anodiques » souvent signalées) ou par oxydation] soit sous forme divalente puisque :

$$\frac{dM}{dt} = \rho I = K|M^{++}|^{\alpha}$$

Si on admet que $\alpha \sim 0,5$,

$$M \sim at^2$$

La réaction globale serait en tous cas :



$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2\ \theta$$

en bon accord avec les valeurs trouvées pour $\alpha\nu$ dans les solutions de concentrations moyennes ($\alpha\nu = 1.5$, soit $\nu = 2$, $\alpha = 0.75$), mais ceci ne suffit pas à expliquer les grandes valeurs de $\alpha\nu$ trouvées aux fortes concentrations.

Dans l'hypothèse d'une réaction indirecte, il faudrait admettre soit que l'anion est divalent —

ce qui serait étonnant dans ce domaine d'acidité — soit plus vraisemblablement une somme de processus indépendants.

On a tracé ici encore les courbes $\Delta(t)$: les deux paliers ont généralement disparu (fig. 5). Si on prend pourtant les valeurs initiales de Δ, les courbes log $I(\Delta i)$ présentent généralement deux segments parallèles à log I, les valeurs de Δi (56 mv et 33 mv) étant sensiblement indépendantes de V ; on peut en conclure qu'il y a successivement suivant les valeurs de la densité de courant, deux réactions secondaires, correspondant à des énergies d'activation nettement différentes. Simultanément, les valeurs de Δf diminuent suggérant l'existence d'une deuxième réaction plus lente.

Si nous considérons que les deux portions de Log $I/\Delta i$ mettent en évidence deux processus différents à l'intérieur de la zone A'A", nous pouvons appliquer la formule :

$$\frac{I}{I'} = \left(\frac{|M^{+\nu}|}{|M'^{+\nu}|}\right)^{\alpha}$$

à l'intérieur de chacun de ces domaines. On trouve alors respectivement :

$$\alpha = 0.98$$
$$\alpha = 0.6$$

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que jusqu'au point A", tous les faits peuvent être interprétés facilement en admettant l'ionisation directe du cuivre. L'hypothèse d'une décharge préalable de $PO_4H_2^-$ n'est pas rigoureusement exclue, mais ne semble en aucun cas s'imposer.

Vérification de l'hypothèse du passage direct. Energies d'activation.

Si cette hypothèse est correcte, on doit avoir (7) :

$$Cu^{++} = \frac{a - \left(a - b\,|Cu_o^{++}|\right) e^{-\rho bt}}{b}$$

$$I = \left[a - b\,|Cu_o^{++}|\right] e^{-\rho bt}$$

On peut essayer de déterminer les valeurs numériques à potentiel constant des coefficients. En les explicitant, on peut de plus atteindre la valeur des énergies d'activation (à une constante près) :

$$\log a = \log K_1 S_M - \frac{W_1}{RT} + \frac{\alpha\nu\ FV}{RT}$$

$$\log b = \log K_2 - \frac{W_2}{RT} - \frac{\beta\nu\ FV}{RT}$$

donc :

$$W_1 = RT \log K_1 S_M - RT \log a - \alpha\nu\ FV$$
$$W_2 = RT \log K_2 - RT \log b + \beta\nu\ FV$$

Des mesures de I et $|Cu_o^{++}|$ faites à des instants différents, à potentiel constant on déduit les valeurs suivantes :

TABLEAU III

V	I_0	a	b	W_1 joules	W_2 joules
0.4140	0.106	0.735	0.8	A_1 + 40.766	B_1 — 39.432
0.3957	0.100	0.63	0.689	A_2 + 39.240	B_2 — 37.150
0.1177	0.058	0.312	0.341	A_3 + 37.000	B_3 — 32.020

La détermination obtenue en extrapolant $i\alpha$ pour V = 0 fournit pour W_1 une valeur voisine de 45.000 + A_1 joules, (soit $\sim$ 10 Kcal + A_1), en bon accord avec le résultat précédent. L'incertitude sur les valeurs de $\alpha\nu$ ne permet pas de déterminer correctement les énergies d'activation en faisant les tracés à plusieurs températures.

Rappelons que dans le domaine correspondant en solution diluée, on trouve $W_1 \sim 120.000 + A_1$ joules ($\sim$ 30 Kcal + A_1).

L'hypothèse déjà émise reste donc possible. Le processus pourrait être le même dans les deux cas : décharge préalable de l'anion, en solution diluée, la barrière de potentiel principale serait due à la déshydratation de PO_4H_2 (soit 120.000 + A_1 joules), tandis qu'en solution concentrée, la barrière serait due au cuivre (10 + A_1 Kcal) lorsque l'ionisation est à l'état Cu^{++} (2e zone) — et 20 + A'_1 Kcal lorsque l'ionisation est à l'état Cu^+ (1re zone).

C. IIIe partie de la courbe Log I(V). Fortes surtensions précédant immédiatement le palier BC.

Dans les solutions relativement diluées (4N — 8 N) cette zone n'existe pas à proprement parler : on observe un aplatissement de la courbe, mais qui est dû uniquement à l'approche du palier BC et disparaît par une correction de diffusion.

Dans les solutions très concentrées ($PO_4H_3 > 10N$) (les solutions susceptibles de servir de bain de polissage électrolytique), elle est bien droite. Sans correction de diffusion, on trouve $\alpha\nu$ = 0,4.

Le mécanisme de la dissolution du cuivre paraît différent de celui des cas précédents, à surtension constante, toutes choses égales d'ailleurs, I est sensiblement fonction linéaire décroissante de PO_4H_3. La surtension instantanée Δ croît et tend vers une limite supérieure (fig. 4), le phénomène serait donc lent mais bien déterminé ; de plus, la hauteur du palier BC est indépendante de la teneur en cuivre de la solution.

Si au lieu d'avoir fait croître progressivement la densité de courant, on applique directement une densité de quelques dixièmes d'ampère à une solution vide en cuivre on observe une surtension instantanée très élevée (745 mv) (fig. 11) ; le cuivre passe massivement dans la couche. Le potentiel de la sonde d'abord constamment très faible augmente brusquement : ($|Cu^{++}|$ passe de 10^{-8} à 1N); il faut donc penser que le cuivre atteignait une concentration très élevée dans la couche et que surtout, la surtension instantanée ne tombant pas rapidement à de faibles valeurs, le cuivre en solution devait être masqué. *A cette discontinuité correspond l'apparition du polissage.*

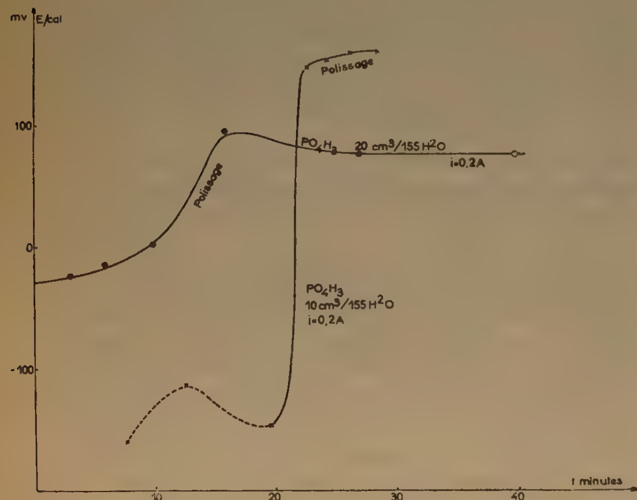


Fig. 11. — Potentiel de la sonde pour des concentrations en PO4H3 différentes et même densité de courant.

La hauteur du palier est sensiblement indépendante de la concentration en PO_4H_3 lorsque celle-ci est élevée et inversement proportionnelle pour les solutions diluées ($\leq$ 10N), il semble que l'anion responsable soit OH^-.

Le palier correspond alors naturellement au dégagement d'oxygène gazeux lorsque l'énergie $W - \alpha F v$ possédée par les OH^- qui s'unissent aux anions Cu^{++} ($Cu^{++} + OH^- \rightarrow CuOH^+$) devient suffisante pour que le processus d'énergie d'activation W' ($2\ OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O^2 + 2\theta$) prenne naissance. Nous n'étudierons pas ici la partie de courbe correspondant au dégagement d'oxygène.

La coïncidence entre l'apparition du polissage électrolytique et un changement dans le mécanisme de la dissolution anodique du cuivre corrobore nos résultats antérieurs sur l'existence d'ions $CuOH^+$ dans le domaine où le polissage est possible. L'attaque particulièrement « douce » est possible parce que le cuivre est complexé. C'est en fait OH^- qui polit et non l'acide du bain.

Conclusion.

Il est remarquable que les caractéristiques électrochimiques de l'acide phosphorique n'interviennent pratiquement pas dans la dissolution] d'une anode de cuivre, lorsque l'acide est concentré. Tout se passe comme si le cuivre s'ionisait directement à l'état cuivreux d'abord puis cuivrique. Aux plus fortes surtensions, le cuivre ne s'ionise plus directement, mais forme un ion complexe avec OH^-. C'est ce qui permet le polissage.

La considération de la surtension instantanée permet de prévoir les divers stades des réactions secondaires.

Dans une deuxième partie, nous verrons que les diverses zones de réactions secondaires décelées par les valeurs de Δ sont en accord avec l'étude chimique et spectroscopique que nous avons faite des bains d'électrolyse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. Laforgue-Kantzer. — *C.R.*, **233**, p. 547, (1951) et C. R. **234**, p. 1284 (1952)
(2) G. Sutra. — *Thèse*, 1946. *Tables.*
(3) Guérin-Kozicki. — *C. R.*, 1952, **234**. p. 52,
(4) Audubert. C. R. **239**, (1954), 20 Déc. p. 1792.
(5) Lameau. — *Diplôme études supérieures* (1954).
(6) Dubois. — *Diplôme études supérieures* (1954).
(7) Audubert. — *Electrolyse.* Presses Universitaires (1953.)
(8) D. Laforgue-Kantzer. — Résultats non publiés voir 2e partie.
(9) D. Laforgue-Kantzer. *Arc. orig* CNRS 1955. n° 349.

LE MÉCANISME DE L'ACTION LYOTROPE. VII.

par M. J. DUCLAUX et Mme Ch. COHN
(Institut de Biologie physico-chimique, Paris)

Manuscrit reçu le 18-1-55.

SOMMAIRE

La solubilisation de liquides organiques dans l'eau sous l'influence de sels de la série lyotrope a été souvent attribuée à la formation de complexes. L'étude quantitative de la solubilité montre que cette explication n'est pas admissible, pour des raisons d'encombrement stérique. L'existence des complexes en solution est douteuse, même s'ils ont pu être isolés à l'état solide.

Dans ce qui suit, nous considérons uniquement l'un des modes de l'action lyotrope. Les ions placés à une des extrémités de la série lyotrope augmentent de manière très générale la solubilité dans l'eau des substances organiques dont la molécule porte un groupe oxhydrile ou un groupe CO ; l'effet est particulièrement net avec les alcools et les cétones.

Cette propriété a été interprétée de diverses manières. L'une des plus communes admet la formation d'un complexe entre le sel minéral et la molécule organique. Mais cette interprétation ne fait que déplacer le problème sans le résoudre. Il est certain que, dans plusieurs cas, l'existence de tels complexes à l'état solide a été prouvée. Il est bien connu par exemple que les iodures, qui sont à une extrémité de la série lyotrope, se combinent aux cétones : le composé d'iodure de sodium et d'acétone a été utilisé comme moyen de purification de ce solvant. La formation de complexes entre le perchlorate de magnésium et divers corps (urée, succinimide, leucine, glycocolle) a été reconnue aussi (1), ainsi que beaucoup d'autres. Mais les remarques suivantes diminuent beaucoup l'intérêt de ces constatations :

1. l'existence d'un complexe à l'état solide ne prouve nullement qu'il existe en solution, et n'est même pas un argument en faveur de cette existence ;

2. s'il existe, il faudrait montrer qu'il est en quantité suffisante pour expliquer l'augmentation de solubilité du corps organique ;

3. dans ces conditions, la solubilité du sel minéral devrait être augmentée aussi ;

4. un complexe peut être plus soluble que ses composants ; par exemple, le bromomercurate de baryum est plus soluble que le bromure de baryum et surtout le bromure mercurique. Mais ce n'est pas un fait général, et il existe aussi bien des exemples du contraire. L'acide ferrocyanhydrique forme avec l'éther un complexe peu soluble ; de même les cétones avec le bisulfite de sodium, etc. Or, nous constatons que les ions lyotropes donnent toujours des complexes solubles. C'est justement cette propriété *constante* qu'il faut expliquer. L'invoquer comme explication n'a pas de sens.

Par exemple, d'après Jensen, Hanford et Supplee (2), le lactose donne des complexes isolables à l'état solide avec CaI_2, $CaBr_2$ et $CaCl_2$. Mais tandis que les premiers sont plus solubles que le lactose pur, le dernier l'est moins.

Nous ne discuterons pas davantage cette question, notre seul but ici étant de montrer que l'hypothèse de la formation de complexes n'est pas satisfaisante. En effet, nous allons voir qu'elle devient contraire aux faits dès que l'on aborde le côté quantitatif. Pour faire cette étude, nous avons choisi l'action des ions lyotropes sur les cétones.

L'acétone ordinaire ou diméthylcétone en C_3 est miscible à l'eau. La méthyléthylcétone en C_4 est seulement miscible entre certaines températures. Si le nombre d'atomes de carbone augmente, la solubilité diminue rapidement ; nous reproduisons ici quelques chiffres de Ginnings, Plonk et Carter (3) qui expriment en % de cétone la composition de la couche aqueuse en équilibre à 25° :

Méthyléthylcétone	C_4	25,6
Méthylisopropylcétone	C_5	6,1
Méthylisobutylcétone	C_6	1,9
Méthylamylcétone	C_7	0,4

Or, en présence de perchlorate de magnésium, on obtient la miscibilité totale au moins jusqu'aux cétones en C_7 et probablement en C_8. Nous n'avons pas eu à notre disposition de cétone en C_8 pure, mais un mélange passant au-dessus de 153° sous la pression atmosphérique (méthylamylcétone 151°) est miscible à la solution saturée de perchlorate. Plus loin encore, on obtient seulement une grande augmentation de la solubilité mutuelle (phorone en C_9). Avec le camphre en C_{10}, l'action du perchlorate semble nulle à la température ordinaire, malgré l'aptitude du camphre à former des complexes. Une solution de perchlorate saturée laissée pendant plusieurs mois au contact d'un excès de camphre ne précipite pas par addition d'eau.

Pour assurer la miscibilité à l'eau, il faut d'autant plus de sel que la cétone est plus lourde. Ainsi à la température ordinaire, la méthyléthylcétone est miscible à une solution 0,16 M :

Méthylpropylcétone	1 M
Oxyde de mésityle C_6	1,7 M
Cétones en C_7 (mélange)..................	2,5 M

Il est remarquable que, lorsque le mélange se fait, il est accompagné d'un dégagement de chaleur très notable. En mélangeant des volumes égaux de méthylpropylcétone et de solution 2 M de perchlorate de magnésium, on obtient un échauffement de 7°.

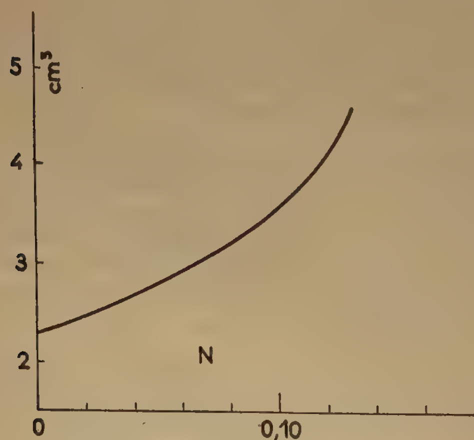


Fig. 1. — Volume de méthyléthylcétone, en cm³, dissous à la température ordinaire par 5 cm³ de solution de perchlorate de magnésium de normalité M.

Il est très tentant d'expliquer ce dégagement de chaleur par la formation exothermique d'un complexe. Mais cette explication ne résiste pas aux chiffres.

Nous avons mesuré, à la température ordinaire, la solubilité dans l'eau de la méthyléthylcétone en présence de quantités croissantes de perchlorate de magnésium. Elle est représentée par la figure 1. Pour de petites quantités de sel, la solubilité augmente linéairement (en première approximation, nous n'avons pas fait de mesures de haute précision), puis elle augmente de plus en plus vite jusqu'à la miscibilité. Au début, où l'influence du sel est régulière, les chiffres permettent de calculer le nombre de molécules de cétone solubilisées par une molécule de perchlorate ; ce nombre est égal à 22, à 18° 5. Il augmente notablement à température plus basse.

La même expérience a été faite en substituant l'acide perchlorique au sel de Mg. Le nombre de molécules solubilisées est 15. L'action de l'acide est ainsi un peu plus forte que celle du sel de Mg, puisqu'une molécule de celui-ci renferme deux ClO_4. Le perchlorate de cadmium a donné de la même manière le chiffre 25, un peu plus fort que celui de Mg.

La formation d'un complexe ne peut donc être la cause première de la solubilisation. Ce complexe devrait contenir, pour un ion ClO_4, au minimum de 11 à 15 molécules de cétone. L'union ne pouvant se faire que par le groupe CO, puisque le groupe CH_3 est insensible aux actions lyotropes, les 12 molécules organiques doivent se trouver à l'intérieur d'une sphère ayant pour rayon la somme de celui de l'ion ClO_4 (estimé à 2 Å ; ce chiffre a peu d'importance) et de la longueur d'une chaîne carbonée $CO—CH_2—CH_3$ soit en tout 6 Å. Or, le volume de 12 molécules de cétone est celui d'une sphère de 8 Å de rayon, ou presque le double. L'effet stérique rend donc impossible la combinaison de un ion ClO_4 avec 12 molécules de cétone ; et remarquons que ce chiffre 12 est un minimum, puisque l'on trouve un chiffre plus élevé encore en opérant à froid.

Cela ne veut pas dire, évidemment, qu'il ne peut pas se former de complexes ; les cétones en forment facilement et une liste en est donnée dans le *Traité de Chimie organique* de Grignard, t. VII, p. 280. Mais s'ils interviennent dans la solubilisation, ce ne peut être qu'à titre accessoire.

Chaleur dégagée. — Nous n'avons pas d'explication certaine pour la chaleur dégagée par la dissolution d'une cétone dans le perchlorate. Mais on pourrait invoquer bien des causes : une réassociation de l'eau, un changement dans l'ionisation du sel. Cette question ne pourra être résolue que plus tard. En tout cas, l'hypothèse d'une union exothermique n'est pas nécessaire.

Nous rappellerons que d'après Dobry (4), la présence de perchlorate de magnésium diminue beaucoup la tension de vapeur des solutions aqueuses d'acétone. On pourrait en tirer argument pour la formation

d'un complexe. Mais ce serait un argument sans grande valeur. Le perchlorate d'argent est un sel extrêmement déliquescent, c'est-à-dire qu'il diminue beaucoup la pression de la vapeur d'eau. Cependant, il cristallise anhydre à la température ordinaire, et il est difficile de croire qu'il existe en solution sous la forme de molécules hydratées.

Rôle des deux ions du sel. — Dans tout ce qui précède, nous avons admis que l'action lyotrope était attribuable à l'anion ClO_4 et non au cation (Mg, H, Cd). Cette hypothèse n'était pas nécessaire puisque le rassemblement de 12 molécules de cétone autour d'un ion Mg est encore plus inconcevable qu'autour d'un ion ClO_4. Nous l'avons admise par ce que c'est la plus naturelle : on sait que la série lyotrope des anions est beaucoup plus nette que celle des cations.

M. E. Darmois a fait très justement remarquer [5] qu'elle n'était aucunement prouvée et que l'on pouvait, au contraire, sans contradiction attribuer le rôle solvant au magnésium. L'influence du cation n'est pas niable ; il résulte d'un travail précédent [6] que la solubilité du *n*.butanol dans l'eau est augmentée ou diminuée par les perchlorates suivant le cation :

Augmentée par : H UO_2 Cl Cd Zn Co Ni Mg Cu Ca Li
Diminuée par : Ag Pb NH_4 Sr Ba Na

Tant que nous ne saurons pas évaluer séparément l'action des deux ions (en admettant que ce soit possible; il semble que dans certains cas au moins, ce soit la molécule non dissociée qui agisse), la question restera en suspens. Nous pouvons seulement essayer d'apporter des arguments dans un sens ou dans l'autre. Nous avons étudié la solubilité de la méthyléthylcétone comme celle du butanol l'avait été dans le travail cité. Elle est augmentée par les perchlorates de :

Al Cd Cl Mn Th Ca Co UO_2 Mg Ag Zn Ni Cu Li H

c'est-à-dire par tous ceux que nous avons essayés. Elle est au contraire diminuée par les sels de magnésium :

Formiate Nitrate Acétate Chlorure Sulfate Sulfamate

Il semble donc plus logique d'attribuer l'action solvante à l'ion ClO_4, le cation ayant une action perturbatrice qui peut être du même signe ou du signe opposé.

Précipitation saline. — Nous avons fait une étude quantitative de la précipitation saline de la méthyléthylcétone par le sulfate d'ammonium. En opérant comme plus haut pour le perchlorate, nous avons trouvé qu'une molécule de sulfate insolubilise 9 molécules de cétone dans un mélange de 7 de celle-ci et de 15 d'eau. Ces 9 molécules sont comprises en solution dans un volume de 4.150 Å^3 correspondant à une sphère de 10 Å de rayon qui, dans la théorie électrostatique actuellement en faveur, devrait être complètement débarrassée de cétone par l'action de l'ion minéral. Il est vraiment difficile de croire que cette action puisse s'étendre avec une intensité suffisante jusqu'à une distance aussi grande. C'est pourquoi cette explication électrostatique semble bien douteuse, malgré les quelques succès qu'elle a pu avoir dans d'autres cas.

Relations avec d'autres propriétés des ions. — Les sels qui augmentent la solubilité dans l'eau des liquides organiques (iodures, thiocyanates, perchlorates) sont tous très solubles dans l'eau, et solubles aussi dans ces liquides. Cette double solubilité semble nécessaire, mais l'exemple qui suit montre qu'elle n'est pas suffisante.

Le perchlorate de magnésium est très soluble dans l'eau ; d'après Willard et Smith [7], 100 g d'eau dissolvent à 25° 99,6 g de sel anhydre, c'est-à-dire que 67 d'eau dissolvent environ 150 de sel hydraté à 6 H_2O.

Il est soluble aussi dans l'acétate d'amyle (isoamyle). A la température ordinaire, 100 g de ce liquide dissolvent environ 11 g de perchlorate hydraté. La solubilité du sel anhydre est beaucoup plus grande : nous n'avons pas fait de mesures précises, mais 100 g d'acétate dissolvent au moins 37 g de perchlorate.

Cependant, ce sel est à peu près sans influence sur la solubilité mutuelle de l'eau et de l'acétate d'amyle. Deux cas sont à considérer.

Pour la solubilité, très faible, de l'acétate d'amyle dans l'eau, nous n'avons pu constater aucune influence sensible, même avec une solution saturée de perchlorate.

Pour la solubilité de l'eau dans l'acétate, l'influence est sensible, mais faible. 100 cm^3 d'acétate dissolvent environ 0,9 d'eau et 100 cm^3 de solution saturée de perchlorate hydraté dans l'acétate dissolvent environ 2 cm^3. Il est vrai que l'eau d'hydratation du sel représente en plus environ 2 cm^3, mais il n'est pas sûr que l'on doive la considérer comme simplement dissoute. De toute manière, l'action est faible, malgré la double solubilité.

Nous avions pensé pouvoir éclaircir quelques particularités de l'action lyotrope par la mesure du pouvoir rotatoire. On pouvait espérer que la formation d'un complexe entre un corps actif et un sel lyotrope se manifesterait par un changement important du pouvoir rotatoire. Nous avons essayé avec le lactose dont la solubilité dans l'eau est

augmentée par un grand nombre de sels occupant des places très différentes dans la série lyotrope. Les mesures n'ont rien donné. L'influence des sels sur le pouvoir rotatoire est toujours du même ordre de grandeur, comparable à celle de la concentration. Il est vrai qu'elle est de sens inverse pour le chlorure de potassium et pour le perchlorate de magnésium ; mais cette inversion n'autorise aucune conclusion sur le mode d'action des sels.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Duclaux et Durand-Gasselin. — *Journ. Chim. phys.*, 1938, **35**, 189.
(2) Jensen, Hanford et Supplee. — *Jl Dairy Science*, 1940, **23**, 745.
(3) Ginnings et Carter. — *Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1923.
(4) Dobry. — *Journ. Chim. phys.*, 1953, **50**, 49.
(5) Darmois. — *Journ. Chim. phys.*, 1950, **47**, 177.
(6) Duclaux et Durand-Gasselin. — *Journ. Chim. phys.*, 1940, **37**, 89.
(7) Willard et Smith. — *Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 286.

EFFETS CHIMIQUES DE L'IRRADIATION PAR DES PARTICULES LOURDES : EMPLOI DU SYSTÈME SULFATE FERREUX - SULFATE DE LITHIUM COMME DOSIMÈTRE SIMULTANÉ DE NEUTRONS THERMIQUES ET DE RADIATIONS IONISANTES

par I. DRAGANIC (*) et J. SUTTON
Commissariat à l'Energie Atomique (Service de Chimie Physique)

Manuscrit reçu le 25-1-55

SOMMAIRE

Pour étudier l'action de différentes particules lourdes de grande énergie sur certains systèmes aqueux, nous avons utilisé comme agents ionisants les produits de la réaction nucléaire $^6Li(n,\alpha)^3H$. Les résultats qui suivent sont relatifs à l'oxydation de solutions de sulfate double de fer II et d'ammonium (sel de MOHR) dans l'acide sulfurique 0,8 N contenant également du sulfate de lithium. L'oxydation a été étudiée quantitativement en fonction de la concentration en lithium et de la dose de neutrons, et les résultats montrent que le système sulfate de lithium-sulfate ferreux peut servir de dosimètre spécifique pour les neutrons thermiques en présence d'autres radiations ionisantes, ou de dosimètre total quand le rapport des neutrons thermiques aux autres radiations reste constant.

Partie expérimentale.

Les irradiations ont été faites dans le réflecteur de la pile à eau lourde de CHATILLON à des emplacements où le flux variait entre 0,8 et $1{,}51 \times 10^{11}$ neutrons/cm²/sec. Le flux a été mesuré par le Service de la Pile à l'aide de feuilles d'or et de manganèse calibrées par comparaison avec des feuilles activées par une source standard de Ra-Be dans un réservoir d'eau. Dans nos expériences, nous avons employé comme moniteurs de neutrons du papier filtre imprégné de cobalt selon la méthode de ROLIN [1]. Chaque ampoule irradiée était enveloppée dans une rondelle de ce papier contenant trop peu de cobalt pour réduire d'une façon appréciable le flux de neutrons à l'intérieur de l'ampoule.

Celles-ci étaient de verre doux, longues de 6 cm, avec un diamètre intérieur de 8 mm. Des calculs, et des expériences non publiées de ROLIN, ont montré que ces parois de verre n'absorbent pas les neutrons de façon appréciable. Leur capacité était d'environ 2 ml et elles étaient, le plus souvent, à moitié remplies. Elles étaient irradiées par trois dans des capsules d'aluminium standard adaptées aux cavités ménagées dans le réflecteur de graphite. Chaque groupe comprenait une solution dépourvue de lithium.

Les solutions irradiées étaient 2×10^{-2} M en sel de MOHR, et 0,8 N en acide sulfurique, avec et sans sulfate de lithium. Tous les produits étaient de qualité « pur pour analyse » sans purification ultérieure. L'eau était bidistillée dans un appareil en pyrex à partir de solutions de permanganate alcalin et de bichromate acide. Pour s'assurer que toutes les oxydations se faisaient en conditions « aérée », un peu d'oxygène était condensé sur la solution congelée avant de sceller les ampoules, suivant le procédé utilisé par ROLIN [1]. Dans ces conditions, la quantité de sel ferreux oxydée dans des solutions sans lithium mesurait l'énergie dissipée par le rayonnement γ plus celle due aux neutrons rapides. Il est certain qu'aux points utilisés du réflecteur, l'effet des neutrons rapides est négligeable devant celui des rayons γ.

La quantité de Fe^{3+} formée a été déterminée par mesure de la densité optique à 304 mμ, avec un spectrophotomètre UNICAM. Nous avons vérifié qu'à cette longueur d'onde, la présence de lithium n'a pas d'effet sur les mesures.

Par suite de la décroissance du flux de neutrons lorsque l'on s'éloigne de la cuve de la pile et de la forme compliquée du volume irradié, une mesure absolue du nombre de neutrons pénétrant dans les solutions était nécessaire. Ceci fut fait avec des solutions de sulfate de cobalt. Ces solutions furent irradiées dans des ampoules standard en même temps que des moniteurs en papier au cobalt. Des portions aliquotes furent ensuite évaporées dans des coupelles d'aluminium et comptées dans des conditions standard. La géométrie du compteur (du type

(*) Boursier de l'Institut « Boris Kidrich », Belgrade (Yougoslavie).

« à fenêtre ») fut déterminée en utilisant des échantillons d'une solution calibrée de sulfate de cobalt actif, comptés dans les mêmes conditions.

Le nombre de noyaux de cobalt transformés est donné par l'équation approchée :

$$N = V f t \sigma n$$

(où N est le nombre de noyaux transformés, V le coefficient homogène à un volume, t la durée d'irradiation, f le flux de neutrons, n le nombre de noyaux de cobalt par ml, σ la section efficace d'activation pour la réaction nucléaire considérée).

La comparaison avec les résultats de comptage détermine le facteur $V \times f$ que l'on peut alors utiliser directement dans le cas de la réaction des neutrons sur le lithium. Ces calculs exigent la connaissance des sections efficaces du cobalt et du lithium pour les neutrons du réflecteur. Malheureusement, le spectre des neutrons n'est pas exactement connu, mais Beaugé et Ertaud [2] ont déterminé l'énergie moyenne des neutrons dans ce réflecteur en fonction de la distance radiale à partir de la cuve. Leurs mesures ont été faites avec la pile marchant à faible puissance, mais on peut supposer que la forme du spectre ne varie pas si la puissance croît. L'énergie moyenne des neutrons dans la région de nos irradiations est de 0,033 eV (valeur obtenue par révision des mesures qui avaient conduit d'abord [2] à 0,044), ce qui donne pour les sections efficaces de capture totale des valeurs de 34 ± 2 barns pour le cobalt et 60 ± 4 barns pour le lithium.

Le nombre de neutrons capturés dans des solutions contenant du lithium peut aussi être obtenu par mesure de la totalité du tritium produit dans la solution et dans la phase gazeuse. Nous mettons au point cette mesure, aux fins de recoupements.

De plus, quelques solutions furent irradiées dans des capsules doublées de cadmium, ce qui ramenait le flux de neutrons à environ 1 % de son intensité normale, tandis que d'autres furent irradiées dans une brique de bismuth réduisant le flux de γ, sans changer sensiblement le flux de neutrons.

L'étude quantitative des gaz formés dans les solutions en question fera l'objet de publications ultérieures.

Résultats.

Les résultats des irradiations sont résumés dans la figure 1, où la quantité d'ions ferriques formée est portée en fonction de la dose totale de neutrons, mesurée par les moniteurs au cobalt. La quantité de fer ferrique croît linéairement :

1. avec la concentration en lithium ;
2. avec la dose de neutrons reçus.

Les ions ferriques formés en l'absence de lithium (*) sont dus au flux γ, et les ions ferriques supplémentaires trouvés dans les solutions lithiées sont produits par l'action oxydante des produits de fission du lithium.

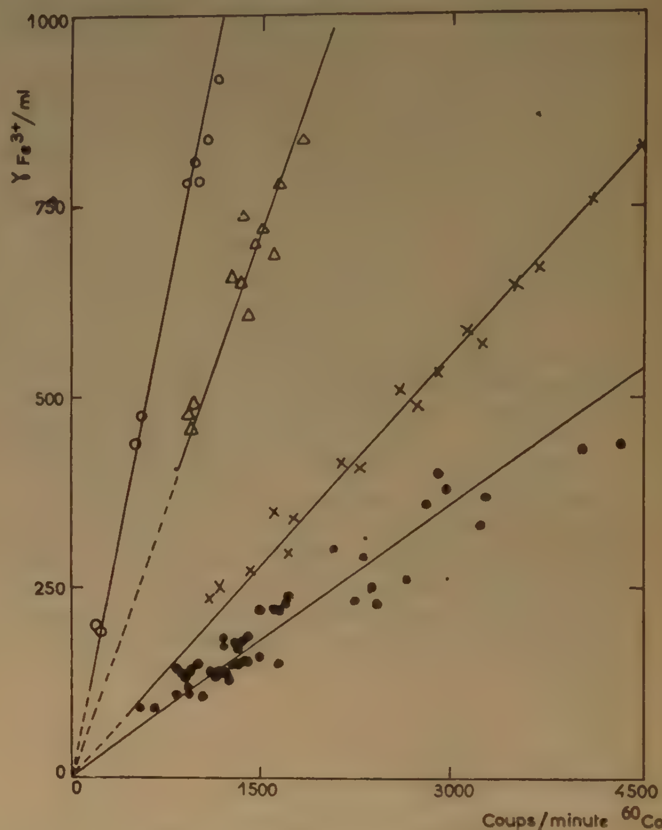


Fig. 1. — Irradiations sous graphite.

● Sel de Mohr 0,02 M
× Sel de Mohr 0,02 M + Li_2SO_4 0,09 N
Δ Sel de Mohr 0,02 M + Li_2SO_4 0,45 N
O Sel de Mohr 0,02 M + Li_2SO_4 0,90 N

Les figures 2 et 3 montrent les résultats d'irradiations sous bismuth et sous cadmium. On peut observer que l'excès d'ions ferriques formés sous bismuth dans la solution contenant du lithium est le même que dans une solution similaire irradiée

(*) La plus grande dispersion des résultats relatifs à ces solutions est probablement due à ce que l'oxydation y est produite en grande partie par des radicaux libres, très susceptibles à des réactions secondaires avec des impuretés. Des variations dans la pression d'oxygène au-dessus de la solution et, en conséquence dans la quantité d'oxygène dissoute, peuvent aussi influer sur le rendement par les réactions :



$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$
$$H^+ + HO_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2, \text{ etc...}$$

sous bismuth dans le graphite. Par contre, la présence de lithium ne modifie pas la quantité d'ions ferreux oxydés sous cadmium (*). Le fer ferrique supplémentaire formé seulement en présence de lithium et de neutrons est donc dû aux produits de réaction $^6Li(n,\alpha)\,^3H$.

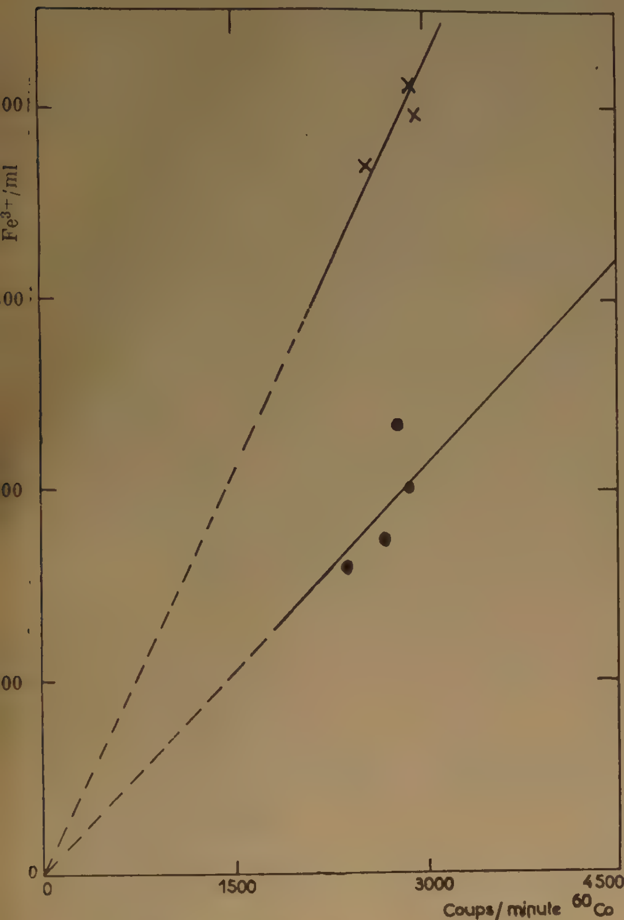


Fig. 2. — Irradiations sous bismuth.

● Sel de Mohr 0,02 M
× Sel de Mohr 0,02 M + Li_2SO_4 0,09 N

Admettant que celle-ci libère 4,8 MeV et utilisant les valeurs rassemblées dans la figure 1, nous avons calculé le rendement de formation d'ions ferriques sous l'action des particules α et ^3H. La valeur obtenue est 5,0 $\pm$ 0,6 ions pour 100 eV, en bon accord avec la valeur de 5,2 $\pm$ 0,5 récemment publiée par Hart [3]. Elle est aussi en bon accord avec des résultats d'Ehrenberg et Saeland [5] dont le rapport, qui vient de nous parvenir, sera étudié plus en détail dans une publication plus complète de nos résultats. Ils donnaient des valeurs de 5,3 $\pm$ 0,9 et 5,4 $\pm$ 0,3 pour des expériences effectuées respectivement dans la région centrale et dans le réflecteur de graphite de la pile à eau lourde du Joint Establishment for Nuclear Energy Research.

Le dosimètre sulfate ferreux-sulfate de lithium décrit ici pourrait être particulièrement utile pour la dosimétrie des neutrons lents dans les systèmes biologiques. Harris [4] a récemment attiré l'attention sur les difficultés provenant de ce que les tissus non osseux constituent des « éponges à neutrons lents ». Les solutions aqueuses sont, à cet égard, très semblables à ces tissus ; on pourrait, au besoin, leur donner la forme exacte des spécimens biologiques.

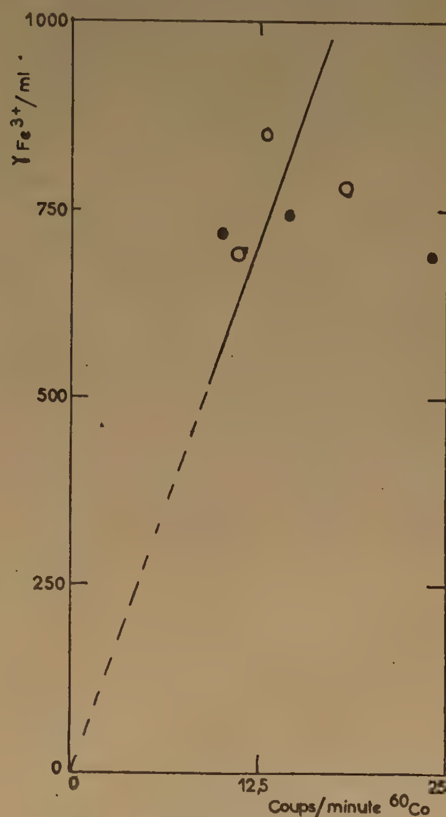


Fig. 3. — Irradiations sous cadmium.

● Sel de Mohr 0,02 M
○ Sel de Mohr 0,02 M + Li_2SO_4 0,90 N

Les auteurs remercient M. J. Guéron pour l'intérêt qu'il a marqué à ce travail et l'un d'eux (I. D.) exprime sa gratitude au Commissariat à l'Energie Atomique pour les moyens de travail mis à sa disposition.

(*) Les faibles taux de comptage expliquent la forte dispersion (fig. 3).

BIBLIOGRAPHIE

(1) ROLIN M. — *Journal de Chimie Physique* (1954), **51**, 35.
(2) ERTAUD A. et BEAUGÉ R. — *Journal de Physique et le Radium* (1951), **12**, 580.
(3) HART E. J. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), **76**, 2121.
(4) HARRIS P. S. — *Radiation Research* (1954), **1**, 34.
(5) EHRENBERG L. et SAELAND E. — *Chemical Dosimetry of radiations giving different ion densities. An experimental determination of G values for Fe^{2+} oxidation.* Jener Publication, n° 8. Kjeller, Norway.

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

III. — Les transitions spectrales de l'acétylène et de ses homologues supérieurs

par JOSIANE SERRE
Ecole Normale Supérieure, 45 rue d'Ulm, Paris (5e)

Manuscrit reçu le 16-2-55

SOMMAIRE

Nous avons appliqué la méthode de PARISER et PARR au calcul des transitions spectrales de l'acétylène et de ses homologues supérieurs. Les résultats obtenus sont très bons : la valeur théorique de la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ du tétraacétylène coïncide avec la valeur expérimentale, les transitions correspondantes du diacétylène et du triacétylène ayant servi à ajuster les I_{pq}. Les valeurs théoriques des transitions $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales que dans l'étude de l'acétylène par l'interaction des configurations dans la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées et que dans l'étude du diacétylène par la méthode du champ moléculaire self-consistent. L'interaction des configurations, dans le cas de l'acétylène, a un effet beaucoup moins sensible dans la méthode de PARISER et PARR que dans la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées.

Introduction.

Lors de l'étude de l'acétylène (1) par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées avec introduction de l'interaction des configurations, nous avons obtenu une valeur de la transition $N \rightarrow V_1$ trop grande par rapport à la transition expérimentale :

$N \rightarrow V_{1\ \text{théorique}}$, après I.C. $= 7{,}59$ e.v. pour $Z = 3{,}18$;
$N \rightarrow V_{1\ \text{expérimental}}^{(2)} = 5{,}23$ e.v.

En étudiant le diacétylène (3) par la méthode du champ moléculaire self-consistent, nous avons obtenu une bonne valeur de la transition :

$N \rightarrow V_{1\ \text{théorique}} = 5{,}64$ e.v. pour $Z = 3{,}18$;
$N \rightarrow V_{1\ \text{expérimental}}^{(4)} = 5{,}04$ e.v.

mais un léger effet hypsochrome du diacétylène par rapport à l'acétylène calculé dans les mêmes conditions :

$N \rightarrow V_{1\ \text{théorique de l'acétylène}} = 5{,}54$ e.v. pour $Z = 3{,}18$

Le problème que nous nous proposons dans cet article est une étude spectroscopique d'ensemble de l'acétylène et de ses homologues supérieurs : aucune des deux méthodes déjà utilisées ne nous ayant donné pleinement satisfaction et, de plus, ces méthodes étant, en pratique, très lourdes à manier pour d'assez grandes molécules, nous avons décidé d'appliquer la méthode semi-empirique de PARISER et PARR (5, 6) à la résolution du problème que nous nous sommes posés. En effet, les calculs fort simplifiés de cette méthode permettent d'étudier des molécules déjà longues et l'on sait que les résultats obtenus dans l'étude des transitions du butadiène (6) sont excellents. Rappelons quelles sont les simplifications habituellement adoptées par PARR (5, 6) :

recouvrement nul soit : $\int \chi_a^* \chi_b \, dv = 0$

recouvrement différentiel nul soit : $\chi^*_p \chi_q \equiv 0$ pour $p \neq q$
où χ_p et χ_q sont les orbitales atomiques des carbones p et q.

$I_{pq} = \int \chi^*_p(1)\, H_{\text{squelette}}(1)\, \chi_q(1)\, dv = 0$
pour p et q non adjacents

Enfin, plusieurs auteurs (8, 7, 6) ont signalé que les mauvais résultats obtenus dans l'évaluation des transitions électroniques proviennent surtout de la valeur numérique des intégrales monocentriques, toujours surestimées. Nous avons donc envisagé de calculer ces intégrales, dans le cas d'une molécule acétylénique, par l'intermédiaire de l'état de valence, comme l'ont fait PARR et FUMI (9) dans le cas de l'oxygène.

Calcul des intégrales monocentriques.

Calculer les intégrales monocentriques revient à évaluer les intégrales monocentriques coulombienne et d'échange $J_{\pi\pi}$ et $K_{\pi\pi}$; les intégrales $J_{\pi\pi}$ et $K_{\pi\pi}$ peuvent être calculées à l'aide de relations entre les énergies des états de valence. Nous allons donc établir les énergies des états de valence du carbone acétylénique et des relations permettant d'évaluer les intégrales $J_{\pi\pi}$ et $K_{\pi\pi}$.

On sait qu'un état de valence est un état de l'atome choisi de manière à avoir aussi près que possible les mêmes interactions des électrons de cet atome les uns avec les autres que lorsque l'atome fait partie de la molécule. Dans l'état de valence, les électrons

de valence se comportent l'un avec l'autre comme si chacun était couplé avec un électron de valence d'un atome étranger mais non avec un électron de valence de l'atome considéré. Habituellement, on note un état de v lence V_n où n signifie le nombre d'électrons de valence ou, ce qui revient au même, la valence par rapport à la liaison homopolaire. Si l'on note, respectivement, par s, $\pi\pi$ et σ les configurations électroniques $(2s)$, $(2p\pi_+, 2p\pi_-)$ et $2p\sigma$, l'état de valence correspondant au carbone dans l'état fondamental de la molécule d'acétylène s'écrira : C, V_4, $s\pi\pi\sigma$.

Pour le calcul des intégrales monocentriques nécessaires ici, trois autres états de valence interviennent : C, V_2, $s\pi_2\,\sigma$ si l'on désigne par π_2 la configuration électronique $(\pi_+\bar{\pi}_+)$ ou la configuration $(\pi_-\bar{\pi}_-)$, C^+, V_3 $s\,\pi\,\sigma$ et C^-, V_3 $s\,\pi\,\sigma\,\pi^2$.

Le premier problème rencontré est donc la détermination de ces états de valence. C'est à partir de données spectroscopiques que ce calcul va être fait mais il est bien connu qu'un état de valence *n'est pas un état spectroscopique* (*).

Après avoir explicité dans quel état de valence se trouve le carbone, il faut en calculer l'énergie ; soit l'état de valence :

$$V_n = \ldots\ldots\ldots (\varphi_i)^{N_i}\ldots\ldots\ldots$$

où les orbitales φ_i sont des orbitales, $2\,s$, $2\,p\pi_+$, $2\,p\,\pi_-$ et $2\,p\,\sigma$;

N_i est le nombre d'électrons occupant $\varphi_i (0 < N_i \leqslant 2)$; n est le nombre d'électrons de valence et vaut :

$$\sum_{N_i,\ \text{pour}\ N_i = 1} N_i.$$

Les électrons de la couche K sont inclus dans le noyau. La valeur de l'énergie ([10]) est :

$$E\,(V_n) = \sum_i N_i\, I_i + \sum_i (N_i - 1)\, J_{ii} + \sum_i \sum_{j>i} N_i\, N_j\, J_{ij} - \tfrac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} N_i\, N_j\, K_{ij} \qquad (1)$$

Les intégrales I, J et K ont la signification habituelle : I est l'énergie d'un électron occupant l'orbitale φ_i dans le champ du noyau de charge Z et des électrons de la couche K. J et K sont respectivement les intégrales coulombiennes et les intégrales d'échange. (Le coefficient $\frac{1}{2}$ devant le terme des intégrales d'échange, $\sum_i \sum_{j>i} N_i\, N_j\, K_{ij}$, traduit le fait — comme l'ont montré SLATER ([11]) puis MULLIKEN ([12]) — que la probabilité pour qu'un électron de valence ait un spin parallèle à celui d'un autre électron est $\frac{1}{2}$).

Pour établir la formule (1), on n'a tenu compte que du fait que les fonctions d'onde sont représentées par un déterminant construit sur des fonctions monoélectroniques. Si l'on prend comme fonctions d'onde celles de l'atome hydrogénoïde ([11]), on peut effectuer l'intégration sur les angles polaires et réduire les intégrales I, J et K à des intégrales portant sur les coordonnées radiales seulement, $F_K\,(n\,l, n'\,l')$ et $G_K\,(n\,l, n'\,l')$ et on a alors :

$$\begin{cases} J\,(n\ l\ m_l\ ;\ n'\ l'\ m'_l) = \sum_K a_K\,(l\ m_l ;\ l'\ m'_l)\ F_K\,(n\ l, n'\ l') \\ K\,(n\ l\ m_l\ ;\ n'\ l'\ m'_l) = \sum_K b_K\,(l\ m_l\ ;\ l'\ m'_l)\ G\,(n\ l, n'\ l') \end{cases}$$

où nlm_l, $n'\,l'\,m'_l$ sont les nombres quantiques principaux des électrons considérés.

Les a_k et b_k sont des nombres dont les valeurs sont connues ([11]) ; pour $k > 2$ et $l \leqslant 1$, les a_k et b_k sont nuls. En définitive, pour une configuration électronique donnée du type $1\,s^2\,2\,s^m\,2p^n$, les différences d'énergie entre les états spectroscopiques ou les états de valence ne sont fonction que de deux paramètres ; $G_1\,(2p, 2s)$ et $G_2\,(2p, 2p)$. Mais, si l'on compare des états électroniques d'un même atome, appartenant l'un à la configuration $1\,s^2\,2\,s\,2p^n$ et l'autre à la configuration $1\,s^2\,2\,s^2\,2p^{n-1}$, la transition sera fonction d'un troisième paramètre W_0 qui, dans le cas du carbone, vaut :

$$W_0 = I\,(2\,p) - I\,(2\,s) + 2\,F_0\,(2\,p, 2\,p) - F_0\,(2\,s, 2\,s) - F_0\,(2\,s,\ 2\,p).$$

MULLIKEN ([12]) a calculé les énergies de tous les états spectroscopiques ou de valence des configurations électroniques du type $1\,s^2\,2\,s^m\,2p^n$ en fonction de ces trois paramètres. Le tableau I contient les énergies des quatre états de valence qui serviront à calculer les intégrales monocentriques nécessaires ici, évaluées à l'aide des données de MULLIKEN.

TABLEAU I

Etat de valence	Etat de référence	Energie
C, V_4, $s\,\pi\,\pi\,\sigma$	C, 3 P, s^2 p^2	$W_0 + 0{,}5G_1 - 4G_2$
C, V_2, $s\,\pi^2\,\sigma$	C, 3 P, s^2 p^2	$W_0 + 0{,}5G_1 - G_2$
C^+, V_3, $s\,\pi\,\sigma$	C^+, 2 P, s^2 p	$W_0 - 3{,}5G_2$
C^-, V_3, $s\,\pi^2\,\pi\,\sigma$	C^-, 4 S, s^2 p^3	$W_0 + G_1 + 1{,}5G_2$

Les états spectroscopiques de C^+ et de C^o sont connus. En se reportant aux tableaux d'énergie de R. S. MULLIKEN et en utilisant les valeurs expérimentales des transitions électroniques ([13]), on

(*) En effet, les électrons qui servent à former les liaisons homopolaires dans la molécule où nous cherchons à calculer les états de valence du carbone ont leurs spins couplés deux à deux, les électrons de chaque paire appartenant respectivement à deux atomes différents. Imaginons, maintenant, que nous séparons et portons à l'infini les atomes constituant la molécule et que nous puissions conserver les couplages des électrons comme ils existaient dans cette molécule ; chacun des atomes ainsi séparés est dans un état de valence bien défini, avec des électrons de nombre égal à n, ayant *leurs spins totalement indépendants les uns des autres*. C'est en cela qu'un état de valence n'est pas un état spectroscopique.

arrive ainsi, pour chaque atome, à des équations linéaires liant W_0, G_1 et G_2 en nombre égal au nombre d'états spectroscopiques connus.

Ainsi, pour le carbone neutre, on a :

$$\left\{\begin{array}{l} W_0 - G_1 - 10G_2 - 4{,}16 = 0 \\ W_0 \qquad\quad - G_2 - 7{,}91 = 0 \\ W_0 \qquad\quad + 5G_2 - 9{,}29 = 0 \\ W_0 + 3G_1 - 10G_2 - 13{,}06 = 0 \end{array}\right.$$

Mais, le plus souvent on obtient un nombre d'équations supérieur au nombre d'inconnues; dans ce cas, le plus simple est de résoudre séparément tous les ensembles de trois équations possibles et de prendre pour W_0, G_1 et G_2 la moyenne des valeurs ainsi obtenues. En reportant ces valeurs numériques dans les expressions des énergies des états de valence, on détermine ainsi les énergies des états (C, V_4, $s\pi\pi\sigma$), (C, V_2, $s\pi^2\sigma$), et (C^+, V_3, $s\pi\sigma$) par rapport à leur état de référence :

$$\left\{\begin{array}{l} (C, V_4, s\,\pi\,\pi\,\sigma) - (C, 3\,P, s^2p^2) = 8{,}38 \text{ e.v.} \\ (C, V_2, s\,\pi^2\,\sigma) - (C, 3\,P, s^2p^2) = 9{,}03 \text{ e.v.} \\ (C^+, V_3, s\,\pi\,\sigma) - (C^+, 2\,P, s^2p) = 8{,}26 \text{ e.v.} \end{array}\right.$$

Les états spectroscopiques de C^- sont inconnus expérimentalement. Pour déterminer l'état (C^-, V_3, $s\pi^2\pi\sigma$), nous avons extrapolé les résultats obtenus, par la même méthode que précédemment, pour l'atome ou les ions isoélectroniques dont les états spectroscopiques [13] sont connus. Les résultats sont les suivants :

$$\left\{\begin{array}{l} (F^{++}, V_3, s\,\pi^2\,\pi\sigma) - (F^{++}, 4\,S, s^2p^3) = 23{,}98 \text{ e.v.} \\ (O^+, V_3, s\,\pi^2\,\pi\,\sigma) - (O^+, 4\,S, s^2p^3) = 18{,}89 \text{ e.v.} \\ (N, V_3, s\,\pi^2\,\pi\sigma) - (N, 4\,S, s^2p^3) = 13{,}98 \text{ e.v.} \end{array}\right.$$

et, ainsi, nous avons adopté pour :

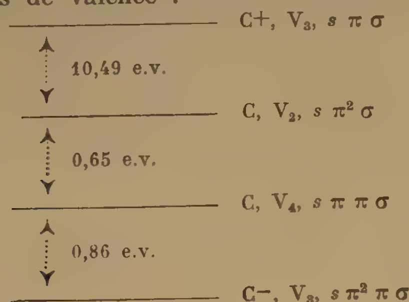
$$(C^-, V_3, s\,\pi^2\,\pi\,\sigma) - (C^-, 4\,S, s^2p^3) = 8{,}89 \text{ e.v.}$$

Pour terminer, il reste à relier entre eux, énergétiquement, ces différents états de valence : la transition (C^+, 2 P, s^2 p) — (C, 3 P, s^2p^2) est, par définition, le potentiel d'ionisation P et la transition (C, 3 P, s^2p^2) — (C^-, 4 S, s^2p^3) est, par définition, l'électroaffinité E de l'atome de carbone.

Ces grandeurs, déterminées expérimentalement, valent :

$$\left\{\begin{array}{l} P = 11{,}265 \text{ e.v. } [14] \\ E = 1{,}37 \text{ e.v. } [12]\ [15] \end{array}\right.$$

On obtient donc finalement la répartition suivante des états de valence :



Si maintenant nous développons complètement les calculs de l'énergie des états de valence suivant les données de MULLIKEN [note *b* de la table II de [12]], nous obtenons les relations suivantes en fonction des paramètres F_0, G_0, G_1 et G_2 :

$$\left\{\begin{array}{l} E\,(C, V_4, s\pi\pi\sigma) = F_0\,(1\,s, 1\,s) + 2\,F_0\,(1\,s, 2\,s) \\ \qquad + 6\,F_0\,(1s, 2p) + 3\,F_0\,(2s, 2p) - G_0\,(1s, 2s) \\ \qquad - G_1\,(1s, 2p) + 3\,G_0\,(2p, 2p) - 1{,}5\,G_1\,(2p, 2p) \\ \qquad - 9\,G_2\,(2p, 2p) \\[1ex] E\,(C, V_2, s\pi^2\sigma) = F_0\,(1s, 1s) + 2\,F_0\,(1s, 2s) \\ \qquad + 6\,F_0\,(1s, 2p) + 3\,F_0\,(2s, 2p) - G_0\,(1s\,2s) \\ \qquad - G_1\,(1s, 2p) + 3\,G_0\,(2p, 2p) - 1{,}5\,G_1\,(2p, 2p) \\ \qquad - 6\,G_2\,(2p, 2p) \\[1ex] E\,(C^+, V_3, s\pi\sigma) = F_0\,(1s, 1s) + 2\,F_0\,(1s, 2s) \\ \qquad + 4\,F_0\,(1s, 2p) + 2\,F_0\,(2s, 2p) - G_0\,(1s, 2s) \\ \qquad - 2/3\,G_1\,(1s, 2p) + G_0\,(2p, 2p) - G_1\,(2p, 2p) \\ \qquad - 3{,}5\,G_2\,(2p, 2p). \\[1ex] E\,(C^-, V_3, s\pi^2\pi\sigma) = F_0\,(1s, 1s) + 2\,F_0\,(1s, 2s) \\ \qquad + 8\,F_0\,(1s, 2p) + 4\,F_0\,(2s, 2p) - G_0\,(1s, 2s) \\ \qquad - 4/3\,G_1\,(1s, 2p) + 6\,G_0\,(2p, 2p) - 2\,G_1\,(2p, 2p) \\ \qquad - 13{,}5\,G_2\,(2p, 2p). \end{array}\right.$$

Nous voyons que nous avons les relations suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,E\,(C, V_4, s\pi\pi\sigma) - E\,(C^+, V_3, s\pi\sigma) \\ \qquad - E\,(C^-, V_3, s\pi^2\pi\sigma) = -G_0 - G_2 \\ 2\,E\,(C, V_4, s\pi\pi\sigma) - 2\,E\,(C, V_2, s\pi^2\sigma) \\ \qquad = -6\,G_2 \end{array}\right.$$

Or les paramètres G_0 et G_2, l'intégrale coulombienne $J_{\pi\pi}$ et l'intégrale d'échange $K_{\pi\pi}$ de l'atome de carbone sont liées par la relation :

$$\left\{\begin{array}{l} G_0 + G_2 = J_{\pi\pi} \\ 6\,G_2 = K_{\pi\pi} \end{array}\right.$$

$J_{\pi\pi}$ et $K_{\pi\pi}$ sont les intégrales monocentriques coulombienne et d'échange, exprimées en orbitales complexes ; on sait qu'elles sont liées aux mêmes intégrales exprimées en orbitales réelles par la relation :

$$\left\{\begin{array}{l} J_{\pi\pi} = (\pi+\pi+, \pi+\pi+) = \tfrac{1}{2}\,[(aa, aa) + (aa, a_s a_s)] \\ \qquad \text{si } a \text{ et } a_s \text{ sont les orbitales réelles,} \\ \qquad \pi+ \text{ et } \pi \text{ les orbitales complexes.} \\ K_{\pi\pi} = (\pi+\pi-, \pi-\pi+) = 2\,(aa_s, a_s a) \end{array}\right.$$

On trouve ainsi pour les intégrales monocentriques, exprimées en orbitales réelles, compte tenu de la relation $2\,(aa_s, a_sa) = (aa, aa) - (aa, a_sa_s)$, les valeurs numériques suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} (aa, aa) = 10{,}93 \text{ e.v.} \\ (aa, a_sa_s) = 9{,}63 \text{ e.v.} \\ (aa_s, a_sa) = 0{,}65 \text{ e.v.} \end{array}\right.$$

La valeur de l'intégrale (aa, aa) est proche de celle utilisée par PARISER et PARR [6] dans le cas du butadiène [$(aa, aa) = 10{,}53$ e.v.], pour le carbone dans l'état d'hybridation sp^2.

Les transitions spectrales des carbures acétyléniques.

1. *Rappel des résultats expérimentaux.*

Rappelons les principaux résultats connus sur les spectres ultra-violets des acétyléniques.

Le spectre de l'acétylène a été étudié par différents auteurs et les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés : le spectre commence à 2.400 Å. La première bande est située entre 2.400 Å et 2.100 Å. King et Ingold [2, 16] ont démontré que cette bande correspond à la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1A_u$ où l'état excité de symétrie ^1A_u est un état non linéaire et proviendrait de l'état $^1\Sigma_u^-$ de l'acétylène linéaire. Le maximum se situe à 2.369 Å [2, 22] ; la deuxième bande située entre 2.070 Å et 1,850 Å, correspond à la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1B_u$ où l'état excité de symétrie ^1B_u est un état non linéaire et, selon Walsh [17], proviendrait de l'état $^1\Delta_u$ de l'acétylène linéaire. Walsh estime aussi que la première bande correspond à un état excité dérivant également de l'état $^1\Delta_u$ de l'acétylène linéaire. La troisième bande, située entre 1.850 Å et 1.500 Å, correspond à la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$, l'état $^1\Sigma_u^+$ étant linéaire ; cette bande est analogue au système 1.500-1.350 Å dans le spectre de l'acide cyanhydrique ; suivant en cela Platt [18], nous avons adopté 1.560 Å comme position du maximum. Les bandes de Rydberg commencent vers 1.500 Å.

Le spectre des homologues supérieurs de l'acétylène est de mieux en mieux connu au fur et à mesure que leur chaîne s'allonge et que, par conséquent, leurs bandes d'absorption ultra-violette se déplacent vers le visible. La première bande d'absorption, que nous avons associée à la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$, se situe à 246 mμ pour le diacétylène [4], 300 mμ pour le triacétylène [4]; le spectre du tétraacétylène n'a été étudié qu'en solution diluée, la première bande d'absorption n'a pas été isolée ; mais, en admettant que le déplacement des bandes dû aux substituants est le même pour les carbures triacétyléniques et les carbures tétraacétyléniques, nous pouvons supposer avec une erreur vraisemblablement faible que cette bande se situe à 346 mμ [4, 19]. Il en est de même pour le spectre du pentaacétylène ; la première bande d'absorption doit, avec les mêmes hypothèses que précédemment, se situer aux environs de 388 mμ [20]. La bande d'absorption la plus intense, que nous avons associée à la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$, se trouve dans le cas du diacétylène et du triacétylène dans l'ultraviolet lointain. D'après Price et Walsh [21], elle est à 1.630 Å pour le diacétylène ; d'après les résultats de Bohlmann [4] et de Jones [22] et de ses collaborateurs sur divers carbures triacétyléniques substitués en bout de chaîne, nous avons supposé, avec une erreur vraisemblablement faible, que cette bande du triacétylène se situe à 200 mμ. Pour le tétraacétylène, cette bande est à 2.270 Å, [20] résultat qui est tout à fait en accord avec les positions trouvées pour la même bande dans divers carbures tétraacétyléniques substitués en bout de chaîne [19] ; pour le pentaacétylène [20], elle est à 2.540 Å et pour l'hexaacétylène [20], d'après les spectres de carbures substitués, à 2.780 Å.

Les résultats expérimentaux précédents sont résumés dans le tableau II.

Tableau II

Carbure	$^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$	$^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$
$H-C\equiv C-H$	237 mμ = 5,23 e.v.	156 mμ = 7,93 e.v.
$H-(C\equiv C)_2-H$	246 mμ = 5,04 e.v.	163 mμ = 7,60 e.v.
$H-(C\equiv C)_3-H$	300 mμ = 4,13 e.v.	200 mμ = 6,20 e.v.
$H-(C\equiv C)_4-H$	346 mμ = 3,58 e.v.	227 mμ = 5,46 e.v.
$H-(C\equiv C)_5-H$	388 mμ = 3,19 e.v.	254 mμ = 4,88 e.v.
$H-(C\equiv C)_6-H$	—	278 mμ = 4,46 e.v.

Les positions de ces maxima d'absorption vérifient, comme l'indique la figure 1, la loi bien connue [23] $\lambda^2 = a + b\,n$ où n est le nombre de triples liaisons conjuguées, et a et b des constantes. Ni pour l'une ni pour l'autre transition, la loi n'est vérifiée pour l'acétylène.

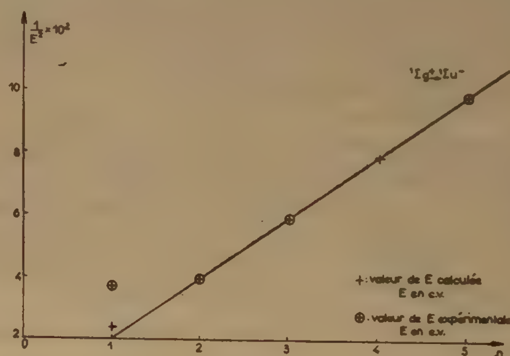


Fig. 1.

2. *Calcul théorique des transitions spectrales.*

En vue de déterminer les transitions spectrales des carbures acétyléniques en chaîne droite, c'est-à-dire l'acétylène et ses homologues supérieurs, nous avons appliqué dans le calcul de ces composés les simplifications habituellement adoptées par Parr [5, 6, 9] :

$$\begin{cases} \text{recouvrement nul soit } \int \chi_a^* \chi_b \, dv = 0 \\ \text{recouvrement différentiel nul, soit } \chi_p^* \chi_q \equiv 0 \text{ pour } p \neq q \\ I_{pq} \text{ lointain } = 0. \end{cases}$$

Rappelons, pour mémoire, que le recouvrement différentiel nul entraîne l'annulation des intégrales à trois et quatre centres et de toutes les intégrales à deux centres du type :

$$(ab,\ aa),\ (ab,\ ab),\ (ab_s,\ b_s a),\ (a_s\ b_s,\ aa).$$

Comme orbitales moléculaires, nous avons adopté celles données par la méthode L.C.A.O., et dont les coefficients, dans le cas d'un polyène conjugué linéaire, sont calculables par la formule de COULSON et LONGUET-HIGGINS ([24]) :

$$C_{rj} = \sqrt{\frac{2}{n+1}}\ \sin\ \frac{rj\pi}{n+1}$$

pour un carbure de n carbones, dans l'orbitale j pour l'orbitale atomique du carbone r.

Par exemple, pour l'acétylène, les orbitales moléculaires, dans ces conditions, sont :

$$\begin{cases} \varphi_1 = 2^{-1}\ [(a+b) + i\ (a_s + b_s)] \\ \varphi_2 = 2^{-1}\ [(a+b) - i\ (a_s + b_s)] \\ \varphi_3 = 2^{-1}\ [(a-b) + i\ (a_s - b_s)] \\ \varphi_4 = 2^{-1}\ [(a-b) - i\ (a_s - b_s)]. \end{cases}$$

où a et b désignent les deux atomes de carbone. Les intégrales moléculaires J et K prennent une forme particulièrement simple :

$$\begin{cases} J_{11} = J_{12} = J_{33} = J_{34} = J_{13} = 1/4\ [(aa,\ aa) + (aa,\ a_s\ a_s) + (aa,\ bb) + (aa,\ b_s\ b_s)] \\ K_{12} = K_{34} = Z^{43}_{12} = [(aa_s,\ a_s\ a) + (aa_s,\ b_s\ b)] \\ K_{14} = [(aa_s,\ a_s\ a) - (aa_s,\ b_s\ b)] \\ K_{13} = 1/4\ [(aa,\ aa) + (aa,\ a_s\ a_s) - (aa,\ bb) - (aa,\ b_s\ b_s)] \end{cases}$$

Pour évaluer les transitions, le calcul des intégrales I n'est pas utile : seule est nécessaire la différence $(I_3 - I_1)$ qui se réduit à :

$$I_3 - I_1 = -2\ I_{13} = 2\ (A,\ ab)$$

La relation d'égalité liant K_{12} et Z^{43}_{12} se retrouve dans les acétyléniques supérieurs c'est-à-dire que l'on a toujours :

$$K_{i\ (i+1)} = Z^{(j+1)\ j}_{i\ (i+1)}$$

où i et j sont impairs ; φ_i est la dernière orbitale occupée et φ_j la première orbitale libre dans l'état fondamental. Cette relation est due à la fois aux simplifications faites dans le calcul des intégrales et aux coefficients utilisés.

Si nous calculons les intégrales, en adoptant pour orbitales atomiques décrivant les deux électrons π d'un carbone acétylénique la forme hydrogénoïde complexe :

$$\chi_{2p\pi\pm} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z\ r}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \sin\theta\ e^{\pm i\varphi}$$

nous trouvons des valeurs numériques trop grandes par rapport à celle de l'intégrale monocentrique correspondante (nous avons adopté $Z = 3{,}18$) puisque, par exemple :

$$(\chi_a\ \chi_a,\ \chi_a\ \chi_a) = 10,28\ \text{e.v.}$$

d'après les résultats précédents, où χ_a est l'orbitale, $2p\pi_+$ ou $2p\pi_-$ d'un carbone dans l'état de valence (C, V_4 $s\pi\pi\sigma$), et :

$$(\chi_a\ \chi_a,\ \chi_b\ \chi_b) = 9,84\ \text{e.v.}$$

dans le cas où a et b sont les atomes de carbone de l'acétylène et dont la valeur provient des tables de KOTANI et de ses collaborateurs ([25]).

Cette difficulté qui ne paraît pas se présenter dans les hydrocarbures conjugués habituels (éthyléniques et benzéniques) est due à la réduction de la distance interatomique C-C dans le cas d'une triple liaison. Nous avons pris comme point de départ les valeurs des intégrales calculées à partir des tables de KOTANI et de ses collaborateurs et nous les avons ensuite réduites à l'aide d'un facteur r, déterminé en même temps que les intégrales moléculaires I_{pq}

Le tableau III donne les valeurs en e.v. de toutes les intégrales utiles dans le calcul des transitions spectrales des carbures considérés c'est-à-dire de la série allant de l'acétylène au tétraacétylène, dans le cas où le facteur $r = 1$. Nous avons adopté pour longueurs des liaisons simples et des liaisons triples de ces différents carbures, celles déterminées, pour le diacétylène, par les spectres infra-rouges ([26]), sous grande longueur d'absorption soit :

pour la triple liaison, $l = 1{,}207$ Å
pour la liaison simple, $l = 1{,}375$ Å

et nous avons admis que tous ces carbures sont linéaires (*).

TABLEAU III

Intégrale	Valeur (e.v.)	Intégrale	Valeur (e.v.)
(11,11)	10,28	(12,21)	1,30
(11,33)	9,84	(12,43)	0,37
(11,55)	5,32	(12,65)	0,021
(11,77)	3,71	(12,87)	0
(11,99)	2,75	(12,10.9)	0
(11,11.11)	2,24	(12,12.11)	0
(11,13.13)	1,85	(12,14.13)	0
(11,15.15)	1,60	(12,16.15)	0
(33,55)	8,99	(34,65)	0,26
(33,99)	3,56	(34,10.9	0,0025
(33,13.13)	2,18	(34,14.13)	0

Pour les grandes distances, ne pouvant plus utiliser les tables de KOTANI et de ses collaborateurs, nous avons calculé les intégrales par les formules asymptotiques de MULLIGAN ([29]). Nous avons appelé

(*) Ces valeurs des longueurs des liaisons sont en bon accord avec les résultats de JEFFREY et ROLLETT ([27]) sur le diméthyl 1-6 triacétylène, et se retrouvent à peu près identiques dans tous les acétyléniques ([28]).

χ_1, χ_3, χ_5... les orbitales $2\ p\pi_+$, correspondant respectivement aux carbones *a*, *b*, *c*... et χ_2, χ_4, χ_6,... les orbitales $2p\pi_-$ des mêmes carbones. Les intégrales ne figurant pas dans ce tableau se déduisent de celles indiquées par symétrie.

C'est à partir de données spectroscopiques que nous avons ajusté les I_{pq}. Puisque les I_{pq} entre atomes non voisins sont pris nuls et que nous avons adopté comme longueurs des liaisons les mêmes longueurs dans les quatre molécules étudiées, il n'y a que deux I_{pq} à déterminer :

I_{13} qui correspond à la liaison acétylénique
et I_{35} qui correspond à la liaison simple.

Comme nous l'avons rappelé plus haut, le passage à l'état excité de l'acétylène s'accompagne d'une modification importante des caractéristiques de structure de la molécule (2) (état « bent », allongement de la distance carbone-carbone). Comme la loi $\lambda^2 = a + bn$ n'est pas vérifiée pour l'acétylène, il est permis de penser que ces particularités sont propres à l'acétylène, ou tout au moins ne se retrouvent pas au même degré dans ses homologues supérieurs. Pour déterminer les paramètres I_{pq} dont il convient d'affecter les liaisons C-C dans toute la série des composés acétyléniques, il nous a donc semblé préférable de ne pas utiliser les propriétés

Les valeurs de I_{13} et I_{35} obtenues pour $r = 0{,}8$ et $r = 0{,}75$ sont rassemblées dans le tableau IV :

Tableau IV

	$r = 0{,}8$	$r = 0{,}75$
I_{13}	3,34 e.v.	3,21 e.v.
I_{35}	2,48 e.v.	2,37 e.v.
$\frac{I_{35}}{I_{13}}$	0,74	0,74

Ces valeurs sont en bon accord avec celles prises par Pariser et Parr (6) pour le calcul du butadiène ; en effet, si nous appelons α, β, γ, δ les carbones du butadiène, ces auteurs donnent :

$$I_{\alpha\beta} = -2{,}92 \text{ e.v.} ;\quad I_{\beta\gamma} = -1{,}68 \text{ e.v.}$$

et :

$$|I_{13}| > |I_{\alpha\beta}| > |I_{35}| > |I_{\beta\gamma}| ;$$

les I_{pq} se classent par valeurs décroissantes lorsque la longueur de la liaison augmente et semblent ainsi être comparables d'une molécule à l'autre. A l'aide de ces valeurs de I_{13} et I_{35}, on peut calculer les transitions ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ de l'acétylène et de ses homologues supérieurs ; les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.

Tableau V

Carbure	Transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ en e.v.			Transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ en e.v.		
	calculée $r = 0{,}8$	calculée $r = 0{,}75$	expérimentale	calculée $r = 0{,}8$	calculée $r = 0{,}75$	expérimentale
$HC \equiv CH$	6,53	6,55	5,23	9,39	10,27	10,19
$H-(C\equiv C)_2-H$	5,04	5,04	5,04	9,11	9,51	7,51
$H-(C\equiv C)_3-H$	4,13	4,13	4,13	8,28	8,49	6,20
$H-(C\equiv C)_4-H$	3,58	3,58	3,58	7,57	7,68	5,44

trop particulières de l'acétylène. Les éléments I_{13} et I_{35} ont donc été déterminés simultanément à l'aide des transitions spectrales ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ relatives au di et au triacétylène, les transitions ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ étant moins bien connues.

Chacune des intégrales moléculaires J et K est aisément exprimable en fonction du paramètre *r*; l'expression de la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ peut ainsi être mise sous une forme simple en fonction de *r*, I_{13} et I_{35} : pour le diacétylène :

$$N\rightarrow V\, {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^- = -1{,}7889\, I_{13} + 0{,}5528\, I_{35} - 0{,}0591 + 0{,}0717\, r$$

en unités atomiques.

pour le triacétylène :

$$N\rightarrow V\, {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^- = -1{,}6654\, I_{13} + 0{,}7754\, I_{35} - 0{,}0422 + 0{,}0628\, r$$

en unités atomiques.

L'accord numérique pour la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ du tétraacétylène est remarquable et semble indépendant de *r* ; la valeur de cette transition pour l'acétylène est trop grande ; mais, comme la valeur expérimentale est anormalement proche de la valeur du diacétylène, fait peut-être dû à la structure particulière de l'état excité de l'acétylène, nous ne pouvions, après avoir ajusté les I_{pq} sur les transitions correspondantes du diacétylène et du triacétylène, espérer un meilleur accord. La loi $\lambda^2 = a + bn$ est, bien entendu, vérifiée pour les transitions des trois homologues supérieurs ; le point qui correspond à l'acétylène est un peu au-dessus de la droite (voir fig. 1) ; si la transition de l'acétylène était normale vis-à-vis de celles de ses homologues supérieurs, la valeur calculée de la transition serait

sans doute bonne, car, lorsqu'on trace les courbes expérimentales $\lambda^2 = f(n)$ pour différentes séries, le premier terme est toujours un peu au-dessus de la droite traduisant la loi.

L'accord numérique pour les transitions $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ est moins bon ; mais si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour l'acétylène ([1], [30], [31]), par l'interaction de configuration et pour le diacétylène par la méthode du champ moléculaire self-consistent ([3]), on s'aperçoit que les résultats actuels sont bien meilleurs. Le tableau VI met en évidence ces faits :

TABLEAU VI

	Acétylène	Diacétylène
N → V en e.v. $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$	17,52 ([3]) A.S.M.O.	12,65 ([3]) S.C.F.
	15,54 ([1], [30], [31]) A.S.M.O. puis I.C	
	10,27 cet article	9,51 cet article
	7,93 expérim.	7,60 expérim.

avec l'état $^1\Sigma_u^-$. Le tableau VII rassemble ces résultats pour la valeur $r = 0{,}75$ et l'on peut voir que la

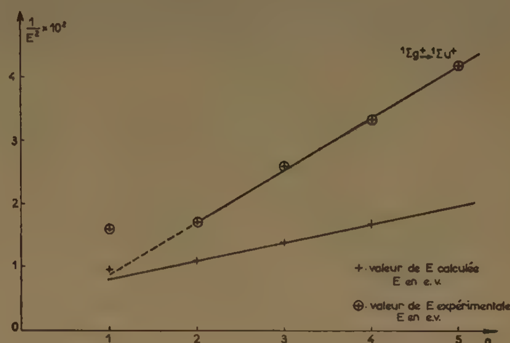


Fig. 2.

méthode proposée traduit avec une grande régularité les variations d'une transition donnée avec le nombre de triples liaisons conjuguées.

TABLEAU VII

Carbure	Transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ en e.v.	Transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Delta u$ en e.v.	Transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta u$ en e.v.
$HC \equiv CH$	4,51	5,53	7,01
$H-(C \equiv C)_2-H$	3,85	4,44	5,38
$H-(C \equiv C)_3-H$	3,29	3,71	4,39
$H-(C \equiv C)_4-H$	2,92	3,25	3,78

Il semble qu'il faille, en définitive, adopter la valeur $r = 0{,}75$ du paramètre r ; dans ce cas, en effet, l'effet bathochrome du diacétylène par rapport à l'acétylène est beaucoup mieux traduit. Comme le montre la figure 2, la loi $\lambda^2 = a + bn$ est bien vérifiée, et le point correspondant à l'acétylène peu aberrant. Ainsi toutes les difficultés rencontrées lors du calcul du diacétylène sont levées ; la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$, exagérée dans le calcul S.C.F., est diminuée et l'effet bathochrome du diacétylène par rapport à l'acétylène, effet que ne traduisait pas le calcul S.C.F., est reproduit Les résultats fort encourageants obtenus sur le tétraacétylène nous permettent de prévoir que, si nous avions calculé la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ du pentaacétylène, nous aurions obtenu une très bonne valeur, de cette transition et que la transition calculée $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ de ce carbure aurait vérifié la loi linéaire $\lambda^2 = a + bn$. Nous avons aussi calculé les transitions $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta u$ et $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Delta u$, l'état $^3\Sigma_u^-$ étant toujours dégénéré

Interaction des configurations dans le cas de l'acétylène.

Quand, dans le calcul de l'acétylène par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, on introduit l'interaction des configurations, la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ est augmentée de 1,97 e.v. ([1], [30]), par abaissement de l'état $^1\Sigma_g^+$ de 2,37 e.v. et de l'état $^1\Sigma_u^-$ de 0,40 e.v. En refaisant les mêmes calculs dans le cadre de la méthode de PARR, pour $r = 0{,}75$, nous avons trouvé une augmentation beaucoup plus faible de la transition $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$: en effet, la transition augmente de 0,61 e.v. par abaissement de l'état $^1\Sigma_g^+$ de 0,65 e.v. et de l'état $^1\Sigma_u^-$ de 0,04 e.v. Et, à cet effet de l'interaction de configuration sensiblement plus faible, est associé le fait que l'état fondamental a dans la configuration finale un poids beaucoup plus grand : 95,8 % au lieu de 87,9 %. Nous trouvons ici la confirmation des faits annoncés

par PARISER et PARR : la faible importance de l'interaction des configurations dans leur méthode.

Qu'il me soit permis de remercier ici Mme A. PULLMAN qui s'est constamment intéressée à ce travail et n'a cessé de le guider ainsi que M. G. BERTHIER pour de nombreuses et fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. SERRE et A. PULLMAN. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50,** 447.
(2) G. W. KING et C.K. INGOLD. — *Nature*, 1952, **169,** 1101.
(3) J. SERRE. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51,** 568.
(4) F. BOHLMANN. — *Ber.* 1951, **84,** 785.
(5) R. PARISER et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21,** 466.
(6) R. PARISER et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21,**767.
(7) R. PARISER. — *J. Chem. Phys.* 1953, **21,** 568.
(8) W. MOFFITT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A. **210,** 224.
(9) F. G. FUMI et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21,** 1864.
(10) W. MOFFITT. *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A, **202,** 534.
(11) J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, 1929, **34,** 1293.
(12) R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2,** 782.
(13) Tables de LANDOLT-BORNSTEIN. — *Springer-Verlag*, Berlin, 1950.
(14) G. HERZBERG. — *Atomic spectra and atomic structure*, Dover Publications, New-York, 1944.
(15) H. S. W. MASSEY. — *Negative ions*, *University Press*, Cambridge, 1950.
(16) G. W. KING et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2740.
(17) A. D. WALSH. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2288.
(18) J. R. PLATT. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19,** 101.
(19) J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES, M. C. WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2014.
(20) C. L. COOK, E. R. H. JONES, M. C. WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2883.
(21) W. C. PRICE et A. D. WALSH. — *Trans. Far. Soc.*, 1945, **41,** 381.
(22) J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, E. R. H. JONES, M. C. WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2010.
(23) E. R. H. JONES, M. C. WHITING, J. B. ARMITAGE et C. L. COOK. *Nature*, 1951, **168,** 900.
(24) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A, **192,** 16.
(25) M. KOTANI, E. ISHIGURO, K. HIJIKATA, T. NAKAMURA et A. AMEMIYA. — *J. Phys. Soc. of Japan*, 1953, **8,** 463.
(26) A. VALLANCE-JONES. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20,** 860.
(27) G. A. JEFFREY et R. S. ROLLETT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A, **213,** 86.
(28) G. HERZBERG. *Nature*, 1955, **175,** 79.
(29) J. F. MULLIGAN. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19,** 347.
(30) T. NAKAMURA, K. OHNO, M. KOTANI et K. HIJIKATA. — *Prog. of Theor. Phys.*, 1952, **8,** 387.
(31) I. G. ROSS, — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48,** 973.

EFFET DES ULTRA-SONS SUR LES SOLUTIONS (*) D'IODURE DE POTASSIUM

par Pierre RENAUD
Laboratoire de Chimie C de la Sorbonne

Manuscrit reçu le 12-1-55

SOMMAIRE

Cette question si controversée est spécialement étudiée au point de vue du rôle de la densité volumique d'énergie ultra-sonore, supposée uniforme dans toute la solution irradiée, ce qui est très schématique. L'étude expérimentale des rôles du volume et de la concentration dégage cependant nettement la notion de travail ultra-sonore chimiquement utilisable. Ce travail dépend d'ailleurs d'autres variables qui sont examinées ensuite.

Les références bibliographiques des auteurs cités peuvent se trouver dans la dernière édition de l'*Ultraschall* de Bergmann ou à la fin de l'article qui suivra celui-ci et qui traitera de la dépolymérisation.

INTRODUCTION

1. Complexité du problème.

Ce problème dépend de nombreuses conditions, et nous verrons à propos de l'étude du rôle joué par chacune d'elles, que l'incertitude de ce rôle aboutit parfois à des résultats nettement contradictoires de la part de divers chercheurs : il arrive même qu'un chercheur ne parvienne à obtenir un phénomène reproductible, à tant pour cent près, qu'en fixant certaines conditions dont le rôle était insoupçonné jusqu'en 1952 (gaz dissous).

La quantité d'iode dégagé définie par un dosage à l'hyposulfite, dépend d'une douzaine de facteurs :

A. *facteurs U.S.* : 1. fréquence N ; 2. puissance W ; 3. travail T = W*t* ; 4. taux d'ondes stationnaires, selon Rust ;

B. *facteurs thermodynamiques* définissant l'état de la solution de IK, qui est en réalité un système hétérogène liquide-gaz, auquel certains auteurs ajoutent parfois une deuxième phase liquide : CCl_4 : 1. volume de la solution ; 2. concentration en IK ; 3. P_h ; 4. température ; 5. viscosité ; 6. concentration et 7. nature du gaz dissous.

A) FACTEURS ULTRASONORES

2. Rôle de la fréquence N.

Richards et Loomis ont utilisé un générateur de 2 kilowatts, à des fréquences variant de 100 à 200 Kc/s, mais ils n'ont pas signalé le rôle optimum d'une fréquence déterminée, alors que Busnel et Picard signalent 300 Kc/s comme optimum. Il est curieux que Kusano ait obtenu, en 1936, un dégagement immédiat d'iode dans une solution de IK à 1 %, acidulée par SO_4H_2 à 1 %, en recourant à la fréquence 4.600 kilocycles, ou 4,6 mégacycles. J'ai trouvé la quasi-inexistence des effets oxydants à 3 mégacycles, recherchés avec un générateur qui donnait une puissance thermique et radiante d'environ 30 watts, produisant le geyser et le brouillard.

Il faut donc voir dans les expériences de Kusano non la manifestation d'effets chimiques à 4,6 Mc/s, mais d'effets thermiques. Son acide sulfurique n'était probablement pas exempt de dérivés nitrés, donc on connaît l'effet oxydant sur IK, et la formule de van t'Hoff explique bien le rôle accélérateur de la température sur les réactions : la vitesse double pratiquement pour un élévation de dix degrés. L'étude des systèmes homogènes a montré qu'il ne faut attendre des U.S. aucun accroissement de la constante de vitesse qui résulterait immédiatement du seul accroissement de l'agitation intramoléculaire, interatomique ou interionique, c'est-à-dire sans une transformation préalable en énergie thermique. Il faut cependant considérer l'hypothèse de Weyl et Marboe qui sera discutée à propos de la cavitation.

Il est plus vraisemblable d'attribuer aux U.S. non pas la destruction d'un édifice géant, favorisée par la présence de gaz y créant des trous amorces de rupture, mais des interactions intenses entre liquide et gaz conduisant au rendement maximum en micro-étincelles à la fréquence 300 Kc/s, ce qui sera vu à propos de la cavitation.

(*) Cet article est extrait de ma thèse de doctorat soutenue le 5 mai 1954 à Paris. Il en constitue le chapitre VIII.

D'autre part, l'inefficacité de la basse fréquence (19 Kc/s) a été signalée par Renaud et Florisson dès 1951. Le magnétostricteur plongeait dans un bécher et y produisait des ondes stationnaires que Rust considère comme indispensables à l'oxydation à 1 Mc/s.

Les résultats de Busnel et Picard montrent à 300 Kc/s un maximum suivi d'un palier, dont la courbe se raccorde par un pointillé à deux points d'ordonnée nulle (19 Kc/s et 3 Mc/s) que j'ai trouvés (fig. 1).

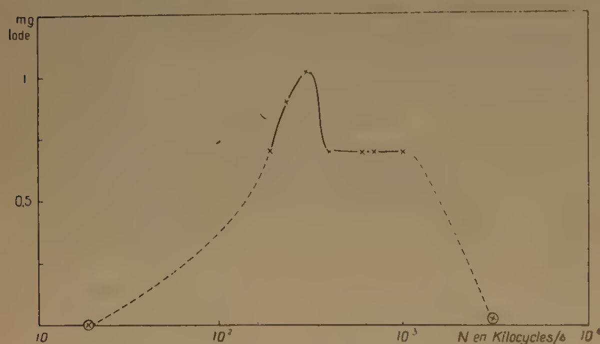


Fig. 1.

On en conclut que l'on ne peut guère espérer obtenir des effets chimiques nouveaux, plus importants, par l'emploi de fréquences très élevées.

2. Question de la résonance des corps ultra-sonnés.

Au point de vue des applications physico-chimiques, un rôle de la fréquence reste totalement inexploré faute d'oscillateurs couvrant une gamme continue et pouvant donner des résonances dans le corps traité. Cette question a été évoquée à propos des explosifs. L'expérimentation sera rendue possible par l'emploi de cristaux amortis, tels que les titanates de baryum.

D'autre part, Haul, Studt et Rust attribuaient en 1950 le dégagement de chlore à une rupture par résonance d'agrégats de CCl_4 dissous dans l'eau, donc ayant au moins la dimension 2,6 mm. En réalité, Rust a prouvé, en 1953, que la résonance de bulles gazeuses est le véritable phénomène nécessaire à toute oxydation. En conclusion, les effets chimiques sont maxima à 300 Kc/s. Une explication qualitative en sera esquissée ultérieurement, car il est impossible de mettre en équation actuellement un phénomène qui relève de la dynamique d'un gaz dans un liquide cavitant. Notons qu'une fréquence optimum se révèle pour la formation d'émulsions, ou pour l'hémolyse d'hématies (voir Dognon, pp. 88 et 121).

3. Rôle de la puissance W.

Le dégagement d'iode, pour des temps égaux d'ultrasonnation, en fonction de la puissance U.S. (notée S, J ou W) a été utilisé comme méthode de mesure de cette dernière. La quantité d'iode dégagé I a été trouvée proportionnelle à W, tout comme la quantité de chaleur dégagée Q.

Cette relation linéaire entre I et W est assez inattendue, si l'on adopte la théorie généralement admise, qui considère que l'oxydation de IK en I (plutôt de I⁻ en I) est due à la « cavitation de gaz », conséquence elle-même de l'éclatement de bulles gazeuses.

Cet éclatement est corrélatif de la formation de micro-étincelles, selon Frenkel et Polotzki. On ne voit pas pourquoi la quantité d'étincelles, liée au nombre d'éclatements de bulles, lesquels se produisent dans les plans ventraux de pression superposés, n'est pas une fonction de W tendant vers une limite. Prudhomme a trouvé précisément que la photogenèse ultra-violette, en fonction de W, tend vers une limite. Il faut noter aussi que Nomoto avait trouvé des fonctions I(W) non pas linéaires, mais d'allure parabolique, c'est-à-dire que la quantité d'iode dégagé dans le même temps *t*, décroissait au-delà d'une certaine valeur de W.

Enfin, la relation linéaire entre I et W a été trouvée par d'autres ultra-acousticiens français, disposant il est vrai des mêmes densités de puissance I = 3,6 watts/cm². Cette linéarité est en faveur d'une explication non pas électrostatique, mais électrochimique de la formation de I à partir de IK ; il s'agirait d'une simple électrolyse sous l'effet d'une tension électrique due au frottement des gaz sur la solution (voir théorie de la cavitation).

4. Travail et rendement chimiques.

a) *Travail T*. A la puissance maximum 25 watts, j'ai ultrasonné à 22° des volumes de 20 cm³ de IK à 5 %, pendant des temps différents. Les nombres

de centimètres cubes d'hyposulfite millinormal décolorant les nombres de micro-atomes-grammes (μat-g) d'iode dégagé, sont donnés par le tableau I.

Tableau I

Temps minutes .	40	60 calculé	80	120
μat-g I	7,5	11 calculé	14,4	22,6

Le graphique montre que pour 60 minutes I = 11 μat-g, valeur qui concorde avec les 11,2 μ at-g du tableau VI du paragraphe 6.

Donc les faibles quantités d'iode sont dégagées proportionnellement au travail U.S. Elles permettent d'étalonner chimiquement un générateur fonctionnant à une fréquence donnée.

b) *Rendement chimique.* Le tableau II a été calculé pour la puissance mécanique max. W(u.s.) = 25 watts, correspondant à la puissance consommée par le générateur W(élect.) = 300 watts qui donnera le rendement global.

Tableau II

Temps	minutes	40	60	80	120
	secondes	2400	3600	4800	7200
T travail (u.s.) ..	kilojoules	60	90	120	180
E travail électr. .	kilojoules	720	1080	1440	2160
I dégagé	μatg	7,5	11	14,4	22,6
	mg	0,95	1,40	1,83	2,87
I/T rend. mécan. .	μatg / mégajoule	125	122	120	126
I/E rend. électr. .	μatg / mégajoule	10,4	10,2	10,0	10,5
Rend. électroch. .	millionièmes	3,57	3,50	3,43	3,60

On voit que les fluctuations des rendements mécanique et électrique ne dépassent pas 3 %.

Le rendement électrochimique des micro-étincelles est comparé à celui d'une électrolyse d'une solution de IK. Les potentiels de demi-palier de I et de K déterminés par la polarographie étant respectivement 2,92 et 0,62 volts, la différence de potentiel entre anode et cathode doit être d'au moins 3,54 volts. Le dégagement d'un atome g exige le passage de 96500 coulombs, donc un travail de 342 kilojoules. Un micro-at.-g n'exigerait que 0,342 joules au lieu d'environ 100000. Au point de vue du dégagement de I, le rendement énergétique du générateur U.S. est de l'ordre de 35 millionièmes. On conçoit un si faible rendement en passant par la chaîne des transformations suivantes de l'énergie électrique : courant à 110 volts → haute fréquence (8,3 %) → ultrasons (42.10^{-6}) → cavitation chimique → étincelles.

Prudhomme, Picard et Busnel trouvent les rendements théoriques de l'ordre du millième. Comme leurs générateurs dégagent 60 mg d'iode à l'heure, ils disposent d'un rendement électrique 43 fois supérieur environ. A 960 Kc/s, leur rendement est de 837.10^{-6}, mais ils se réfèrent à l'énergie U.S. dans ce cas, mon rendement est de 42.10^{-6}. Avec leur générateur, la réaction que je considère donnerait 42, $43.10^{-6} = 1810.10^{-6}$ au lieu de 837.10^{-6}.

Il est compréhensible que leur réaction photochimique ait un rendement 2,6 fois plus faible que l'électrolyse théorique, que j'ai envisagée.

En conclusion, les effets chimiques de la cavitation sont un phénomène infinitésimal dont l'ordre de grandeur est sinon du cinquième, du moins du quatrième ordre.

B) FACTEURS DUS A LA SOLUTION

5. Rôle du volume de la solution.

Les rendements infimes des effets chimiques ont incité trop longtemps les ultra-acousticiens à ne pas se demander nettement si les U.S. ne donnaient pas tout ce qu'ils pouvaient, tout en donnant fort peu.

Le rôle du volume est encore considéré comme mystérieux au Congrès de Biochimie de 1952. En négligeant le coefficient d'amortissement, un raisonnement « par l'absurde », ou un « passage à la limite », montreraient cependant que le travail chimique total fourni dans un volume a certainement une limite. Lorsque l'on augmente le volume soumis à l'ultrasonnation, le travail total accompli ne lui est pas proportionnel, il n'en est pas même une fonction continûment croissante, il est constamment égal à sa valeur maximum. Cette évidence théorique, je ne l'ai formulée moi-même qu'en constatant un accroissement plus que linéaire de la teneur en iode des prélèvements de 10 cm³ effectués d'heure en heure, dans un volume initial de 50 cm³. Ces dosages étaient nécessaires pour faire l'étude cinétique de la réaction, c'est-à-dire pour vérifier dans quelle mesure la quantité d'iode dégagé dans tout le volume est proportionnelle au temps, c'est-à-dire dans le but de vérifier si la réaction est bien d'ordre zéro.

J'ai trouvé que la fonction $I(t)$ était plutôt parabolique que linéaire, comme on le déclare généralement. Ceci n'est possible que si les prélèvements sont une fraction faible (le centième) du volume initial, soit 10 cm³ sur un litre. Ce n'était pas mon cas et j'ai été amené à considérer que la fonction $I(t)$ dépend des variables suivantes : volume total, densité volumique et travail total.

1. Le volume traité V_t est une fonction décroissante du temps, il ne reste constant qu'entre deux dosages. D'une heure à l'autre, V_t diminue par « quanta » de 10 cm³.

2. Donc la concentration énergétique, ou densité volumique de puissance (la pression de radiation de LANGEVIN) croît d'un dosage à l'autre.

3. Simultanément intervient le facteur temps, coefficient de la puissance $W(t)$, qui est elle-même une fonction croissante de t, d'après 2.

En résumé à l'équation :

$$T = Wt$$

j'ai substitué l'équation :

$$T = \Sigma t \; W(t)$$

Etude du rôle du volume. Soit θ la durée constante (90 minutes) de l'ultrasonnation entre deux prises d'essai. Soit V_0 le volume initial de v le volume de la pipette (10 cm³). Soit n le numéro de la prise.

Le volume V_n dans lequel on prélève la prise de rang n est :

$$V_n = V_0 - (n - 1)v = V_0 + v - nv$$

En supposant la puissance uniformément répartie dans tout le volume V_n, en négligeant aussi l'amortissement de l'onde par la solution, ainsi que la différence de concentration en air dissous, entre le fond et le sommet de l'éprouvette, on peut écrire l'équation :

$$W_n V_n = W_0 V_0$$

V désignant le volume irradié et W la puissance par unité de volume.

D'où la relation :

$$W_n = \frac{W_0 V_0}{V_0 + v - nv}$$

a) *Calcul de l'iode dégagé dans le volume v en fonction de n.*

A l'instant $t_n = n\theta$, la quantité d'iode prélevée i_n, qui est proportionnelle au volume d'hyposulfite H_n, est donnée par les équations :

$$i_n = h H_n = K \sum W_n v \theta = K v \theta \sum \frac{W_0 V_0}{V_0 + v - nv}$$

D'où, après division des deux termes par v :

$$i_n = K \theta W_0 V_0 \sum \frac{1}{\frac{V_0}{v} + 1 - n}$$

En posant :

$$n = x \qquad K\theta W_0 V_0 = a \qquad \frac{V_0}{v} + 1 = b = 5 \qquad i_n = Y$$

on obtient :

$$Y = \sum \frac{a}{b - x}$$

En considérant l'hyperbole représentative de la fonction :

$$y = \frac{a}{b - x}$$

on voit que Y mesure la somme des aires des rectangles de même base 1, dont les hauteurs sont les ordonnées y, ce qui évoque la définition du logarithme comme fonction primitive de $1/x$. Si x variait fans un grand intervalle, par exemple si V contenait au moins dix fois v, on pourrait substituer l'intégration à la sommation et Y serait donnée par un logarithme :

$$Y = \int_{x=0}^{x=n} \frac{a \, dx}{b - x} = a \operatorname{Log} \left(\frac{b}{b - n} \right)$$

b) *Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de i_n.*

1°) IK 5 % $\quad V_0 = 40 \quad b = 5 \quad i'_n = 4{,}20 \sum \frac{4}{5 - n}$

$$i''_n = 4{,}20 \times 10{,}3 \; log \frac{5}{5 - n}$$

TABLEAU III

(5 %)

Temps heures	n	in exp.	i'_n (Σ)	i''_n intég.	$\frac{i'_n - in}{in}$	$\frac{i''_n - in}{in}$
1,5	1	4,20	4,20	4,20	0 par définit.	0 par définit.
3	2	9,50	9,80	9,55	+ 3 %	+ 0,5 %
4,5	3	17,5	18,20	17,2	+ 4 %	— 2 %
6	4	23,0	35	31	+ 6 %	— 6 %

2°) IK 10 % $V_0 = 45$ $b = 5,5$ $i''_n = 4,80 \sum \frac{4,5}{5,5 - n}$

$$i''_n = 4,80 \times 11,59 \log \frac{5,5}{5,5 - n}$$

TABLEAU IV
(10 %)

Temps heures	n	in exp.	i'_n (Σ)	i''_n intég.	$\frac{i'_n - in}{in}$	$\frac{i''_n - in}{in}$
1,5	1	4,80	4,80	4,80	0 par définit.	0 par définit.
3	2	10,6	10,96	10,90	+ 4 %	+ 3 %
4,5	3	18,8	19,60	19,10	+ 4 %	+ 1,5 %
6	4	36,0	34,0	31,4	— 6 %	— 13 %

Les tableaux III et IV montrent une bonne concordance des valeurs expérimentales et théoriques calculées par la formule de sommation.

Si l'on trace sur une même figure les courbes théoriques et expérimentales correspondant aux deux concentrations 5 % et 10 %, on remarque la quasi-coïncidence (au plus à 10 %) des valeurs expérimentales de i_n, pour ces deux concentrations dont l'une est cependant double de l'autre.

La fonctions $i''_n = a \log \left(\frac{b}{b - n}\right)$ qui représente i_n avec une bonne approximation peut être développée en série en fonction de la variable n/b :

$$i''_n = a \log \left(\frac{1}{1 - \frac{n}{b}}\right) = 2,303\ a\ \text{Log} \left(\frac{1}{1 - \frac{n}{b}}\right) =$$

$$2,303\ a \left[\frac{n}{b} + \frac{1}{2}\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{n}{b}\right)^3 + \ldots\right]$$

On s'explique ainsi la croissance rapide des ordonnées à partir de $n = 0,4\ b$.

Les branches de fonction logarithmique de la figure considérée peuvent être transformées en droites, si l'on recourt aux coordonnées semi-logarithmiques.

c) *Relation entre le volume total et l'iode total pour un même travail.*

Les tableaux et les courbes précédents montrent la validité de l'hypothèse qui pose la relation :

$$W_n = \frac{W_0\ V_0}{V_n} = \frac{\text{constante}}{V_L}$$

où $W_n V_n$ = constante. Ce qui revient à admettre que les U.S. fournissent toujours le même travail chimique, quelle que soit la grandeur du volume soumis à leur action.

Il est possible de vérifier par une expérience directe et cruciale que la quantité d'iode dégagé dans un certain volume, pendant des temps égaux à puissance constante, est indépendante de ce volume. J'ai donc ultrasonné pendant les mêmes temps de 30 minutes à 25 watts les cinq volumes 10, 20, 30, 40, 50 cm³ de IK 5 %. Le dosage de l'iode total dégagé a fourni des nombres sensiblement égaux pour les volumes de $S_2O_3Na_2$ (10^{-3} N) comme le montre le tableau V.

TABLEAU V

Volume de 1 K 5 % en cc	10	20	30	40	50
Vol. de $S_2O_3Na_2$ en cc ..	6,0	6,9	6,3	6,6	6,4

Donc le rôle du volume est nul. La concentration à choisir est celle qui correspond à la moindre viscosité. Pour les solutions aqueuses de IK, elle serait de 40 % à 30 % selon GETMAN cité par HATSCHEK. On voit que d'autres facteurs doivent être considérés tels que la solubilité de l'air.

6. Rôle de la concentration.

1. De 0 à 5 %, FRENSDORFF et CLARK ont étudié des solutions neutres exemptes d'azote, afin d'éviter la production de NO_2H et saturées d'oxygène. Ils irradiaient 5 minutes 10 cm³ de solution par 5 watts mécaniques de fréquence 400 Kc/s.

Ils ont obtenu une courbe qui présente un curieux minimum à 0,20 % après une valeur initiale de 0,4 mg pour 0 %, alors que l'on s'attendait à un dégagement nul pour une concentration nulle.

2. *De* 1 à 50 %, PRUDHOMME et GRABAR ont utilisé des solutions saturées d'air et non plus d'oxygène. Ils irradiaient 20 minutes 25 cm³ de solution avec la puissance 76 watts (I = 6,8 w/cm²) aux fréquences 960 ou 404 Kc/s. Ils obtiennent les mêmes résultats qui concordent avec les résultats de BUSNEL, PICARD et BOUZIGUES. Avec un travail 60 fois plus grand que celui de FRENSDORFF et CLARK, PRUDHOMME et GRABAR obtiennent à 5 % un dégagement d'iode environ décuple. Ils expliquent le rendement maximum à 5 % par le fait que la solubilité de l'air est une fonction décroissante de [IK].

3. *De* 2,5 % *à* 10 %, j'ai trouvé les résultats consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

(IK) %	Temps heures	I dans 10 cm^3 en μat-g	Volume total traité	I total en at-g	I total en mg	I total horaire μat-g	Rend. horaire $(I/IK).10^3$
2,5	1	5,6	20	11,2	1,41	11,2	1,88
5	1,5	4,2	40	16,8	2,14	11,2	0,94
5	0,5	6,5	10	6,5	0,825	13	1,16
10	1,5	4,8	45	21,7	2,76	14,5	0,53

Les quantités totales d'iode dégagé sont de l'ordre du milligramme, donc du même ordre de grandeur que celles que trouvent ces deux groupes d'expérimentateurs. Donc, nos divergences ne tiennent pas à des différences sensibles de teneur en iode ou en potasse dégagés.

Je trouve que de 2,5 à 10 %, la teneur en iode horaire varie de + 27 %. Le cas de 5 % montre que des variations de 15 % peuvent tenir à une notable différence du travail U.S., due à la différence du temps de traitement.

Mes résultats s'accordent beaucoup plus avec ceux de FRENSDORFF qu'avec ceux de PRUDHOMME.

Puisque les rendements I/IK sont de l'ordre du millième, la concentration ne devrait pas intervenir sensiblement si la réaction était d'ordre supérieur à zéro, c'est-à-dire si IK intervenait par la concentration de l'iodure restant à transformer. L'effet de cette concentration peut s'expliquer ou par un rôle catalytique pour la décomposition de H_2O_2, ou plus simplement comme je le pense, par une augmentation de la facilité de l'électrolyse au voisinage de la paroi d'une bulle dans laquelle éclatent les micro-étincelles.

L'éclatement de ces dernières exigeant une rupture du liquide, on comprend qu'une viscosité croissante inhibe le phénomène, mais à ce point de vue, 40 % est une concentration optimum. Cependant, la solubilité décroissante de l'air contraint à admettre l'existence d'une concentration optimum. Il est cependant remarquable que l'optimum de 5 % (ou 0,3 mole) de PRUDHOMME ait la même abscisse que le maximum du coefficient de compressibilité adiabatique β, trouvé par KRISHNAMURTY, pour NaF, KF, KBr et KI. Il faut aussi noter que les divergences entre les résultats de PRUDHOMME et les miens ne portent pas seulement sur le rôle de la concentration, mais aussi sur le rôle du volume.

7. Rôle du P_H.

Dans un milieu initialement neutre, la réaction (1) s'accompagne des réactions (2) et (3) :



$$2\ IK + O + H_2O \rightarrow I_2 + 2\ KOH \qquad (1)$$



$$I_2 + H_2O \rightarrow IOH + IH \qquad (2)$$



$$3\ IOH + 3\ KOH \leftrightarrows IO_3K + 2\ IK + 3\ H_2O \qquad (3)$$

Si le dégagement d'iode est un effet secondaire de la production de H_2O_2 et ne se produit pas simultanément, ou même à son détriment, il faut tenir compte de l'observation de LOISELEUR. Il a trouvé que le P_H = 4 est optimum pour la production de H_2O_2.

J'ai toujours utilisé des solutions neutres initialement, mais j'ai constaté qu'après une ultrasonnation d'une heure, elles rosissaient la phtaléine du phénol, prouvant ainsi l'élévation du P_H à 8,2.

Des solutions initialement acides, au contraire, ont été utilisées par FRENSDORFF et CLARK, puis par BUSNEL et PICARD. Ces quatre auteurs acidulaient 100 cm^3 d'une solution de IK à 5 % par 4 cm^3 de SO_2H_2 à 50 %. Donc 1 cm^3 de leur mélange contenait environ 50 mg de IK et 1 mg de SO_4H_2 soit pour 300 μat-g de IK 10 μat-g de SO_4H_2, donc 30 fois plus d'iodure que d'acide.

Dans les conditions de mes expériences, le rendement horaire I/IK étant de l'ordre du millième, au bout d'une heure les solutions ci-dessus contiendraient encore 30 fois plus d'acide que d'iode libéré selon la réaction (1). Donc la réaction (2) serait impossible car les acides décomposent les hypoïodites.

Ce point de vue, de l'inutilité d'une solution acide pour des concentrations moyennes, ressort de l'étude de FRENSDORFF et CLARK sur l'oxydation U.S. de IK. La figure que donnent ces auteurs montre que le

dégagement de I, en fonction de concentrations en IK variant entre 0 et 5 %, est quasi indépendant de [IK] entre 3 et 5 % en milieu neutre. En milieu acide, la fonction est faiblement croissante suivant une loi quasi linéaire.

Des anomalies ne se présentent qu'à la très faible concentration 0,20 % (soit 0,012 mole/litre) et encore en milieu neutre seulement, le dégagement de I présente alors un minimum paradoxal. FRENSDORFF et CLARK attribuent ce minimum au fait que IK est oxydé par H_2O_2, c'est-à-dire qu'ils admettent que les oxydations de IK et de H_2O_2 ne sont pas simultanées.

A la suite des recherches de THIESSE sur l'inhibition du pouvoir oxydant de l'ozone à l'égard des solutions alcalines, il faut conclure au rôle anti-oxygène d'un P_H élevé, si l'ozone est un maillon de la chaîne des réactions de transformation de IK. Ce qui est d'ailleurs très douteux.

8. Influence de la température.

A. DOGNON et Y. SIMONOT ont trouvé que la quantité d'iode libéré s'accroît en gros suivant la formule de VAN T'HOFF, mais cette concordance approximative ne permet pas de conclure que le dégagement d'iode se fait suivant une seule réaction simple, ce qui nécessiterait une étude cinétique précise en fonction de la concentration. J'ai d'ailleurs trouvé une réaction d'ordre presque zéro.

Si les gaz dissous jouent un rôle primordial, on remarquera que de 25° à 40°, la solubilité de l'oxygène et de l'azote décroît à peu près de 40 à 50 %, comme le montrent les données numériques des tables de solubilité de SEIDELL.

Cette diminution de la teneur en gaz dissous, particulièrement en oxygène, s'accompagne du doublement de la vitesse d'oxydation de IK. Ceci prouve une fois de plus que ces gaz ne participent pas directement à la réaction, mais jouent plutôt un rôle catalytique, ce qui est nettement prouvé par l'argon ; ce dernier capable de s'ioniser en subissant une décharge électrique (phénomènes de sonoluminescence) ne peut agir qu'à l'occasion d'une décharge qui est donc la cause essentielle des effets chimiques.

9. Influence de la viscosité.

La viscosité trop forte inhibe aussi bien les réactions d'oxydation de IK que les réactions de déplacement entre une solution hydroïde et un barreau métallique.

Dans ce dernier cas, le liquide ne se déplace plus dans la couche qui est au contact du solide.

Dans ce cas, la viscosité convertit en chaleur toute l'énergie vibratoire, il n'en reste aucune fraction disponible pour l'arrachement brusque des couches liquides.

Cette explication grossière concorde avec l'expression de la raideur du front de l'onde λ/b déformée en dents de scie, donnée par BIQUARD :

$$\frac{2\ b}{\lambda} = \frac{28\ \eta}{3\ \rho_0\ \varepsilon\ \pi\ NA\lambda} = \frac{28\ \eta}{3\ \pi\ \rho_0\ VA}$$

L'accélération et le gradient de vitesse diminuent dans les milieux trop visqueux et les effets électriques de la cavitation sont supprimés.

Cependant, il faut noter que les mesures de viscosité statique des solutions de IK par GETMAN donnent des courbes, qui entre 18° et 50°, présentent un *minimum* correspondant à une concentration voisine de 40 %, conformément au tableau VII.

TABLEAU VII

Abscisse : poids de IK dans 100 cm³ de sol.	50	50	35	25
Température C°	10°	18°	30°	50°
Ordonnée du minimum de η	1,1	0,95	0,75	0,55

Ce n'est donc pas l'accroissement de viscosité qui peut intervenir pour expliquer l'abaissement des effets aux fortes concentrations (50 %), mais plutôt le manque d'air dissous.

KRISHNAMURTY, dans une étude sur la vitesse et l'absorption des U.S. par les solutions d'halogénures alcalins trouve aux concentrations 4 % pour IK et BrK et 3 % pour FK et FNa un maximum de la compressibilité adiabatique β.

β est définie par la relation $\eta' = 200\ \beta$, donc ces concentrations correspondraient au maximum de la viscosité dynamique η'. Il y a presque coïncidence entre les abscisses des maxima de η' et des dégagements d'iode trouvés par PRUDHOMME. Si cette coïncidence n'est pas fortuite, elle corrobore la thèse, développée principalement aux paragraphes 71 et suivants, qui attribue aux gaz dissous un rôle électromoteur essentiel ; rôle qui s'exerce au mieux dans une cavité du volume optimum.

10. Influence des gaz dissous.

1. Nature des gaz. — a) *Inhibiteurs de la cavitation.* Les gaz inhibiteurs des effets chimiques et de la cavitation (puisqu'ils suppriment la sonoluminescence par étincelles) sont des gaz possédant une des trois propriétés suivantes :

1. ou une forte solubilité : CO_2, NH_3 ;

2. ou une grande diffusibilité : H_2 ;

3. ou une forte tension de vapeur saturante, lorsqu'il s'agit des vapeurs produites par une goutte d'un liquide versé dans l'éprouvette de traitement. C'est ainsi qu'une goutte d'éther-oxyde, d'alcool, d'éthersel inhibe toute oxydation de IK ou toute pyrogénation de la pyridine (chap. V).

b) *Gaz nécessaire à la cavitation.* Une solution aqueuse bien dégazée par ébullition ne cavite pas dans le vide. La cavitation exige la présence de certains gaz pas trop solubles, ni trop diffusibles ni trop compressibles. Les constituants de l'air se sont révélés à Prudhomme nécessaires à la cavitation, qui est donc possible avec un des gaz suivants, ou avec leur mélange : N_2, O_2, A et même He d'après Weissler cité par Dognon.

2. Effet de la pression du gaz. — En comprimant l'air qui surmonte l'eau ultrasonnée jusqu'à des pressions de 3 à 4 atmosphères, Polotzki a constaté que l'optimum est de 2 atm., pour la production de NO_2H et NO_3H dans H_2O. Cet optimum résulte d'un compromis entre, d'une part la concentration croissante en air dissous et, d'autre part, la possibilité de création de cavités qui est une fonction décroissante de la compression.

A propos du rôle de la pression, il faut dissiper une illusion qui pourrait tenter les organiciens : recourir aux U.S. pour hydrogéner sous pression dynamique dans le volume des cavités, pour éviter la compression statique habituelle. Moeckel prétend avoir fait la synthèse de l'éphédrine dans un liquide ultrasonné et surmonté d'une atmosphère d'hydrogène. Cependant, les mêmes tentatives d'hydrogénation se sont avérées infructueuses à Prudhomme. De plus, l'argumentation de Moeckel sur le développement d'énormes pressions calculables par la formule de Rayleigh se heurte à deux objections : 1. cette formule s'applique à la cavitation de vapeur, exempte de gaz, des hydrodynamiciens ; 2. un gaz aussi compressible que l'hydrogène inhibiteur empêche le brusque effondrement des cavités, il joue le rôle de tampon et empêche toute forte compression à l'intérieur d'une cavité.

3. Importance pratique de la dose de gaz dissous. — Adoptant l'hypothèse de la production de micro-étincelles, comme agents des effets chimiques de la cavitation, j'avais cherché l'effet de soufflage que pourrait exercer sur elles un champ magnétique constant dirigé parallèlement aux plans d'ondes et d'environ 3.000 œrsteds.

Les 100 cm³ d'une solution à 5 % s'y trouvaient soumis entièrement. Je trouvai des titres d'iode variant jusqu'à 20 %, mais la variable qui se révéla active fut non pas le champ magnétique, mais l'âge (en heures) ou la température initiale de la solution qui était soumise à l'action combinée des U.S. et du champ. Les variations trouvées étaient fortuites et, sans précaution particulière, l'oxydation de IK était encore en 1952 un phénomène non reproductible rigoureusement. Dognon a mis en évidence le rôle des gaz dissous au moment de commencer l'ultrasonnation. Il est essentiel d'avoir une teneur en gaz dissous définie et constante pour pouvoir comparer les dégagements d'iode.

Busnel et Picard ont trouvé que ce facteur n'intervient pas « dans la limite des essais » qu'ils décrivent sur « les causes d'erreurs et les divergences de résultats dans l'oxydation U.S. de IK ».

MESURE DE LA VITESSE DE COMBUSTION PAR LA MÉTHODE DE LA BULLE DE SAVON

par Guy PANNETIER, Maurice LECAMP et Adrien SICARD
(Laboratoire de Chimie M.P.C. Université de Dijon)

Manuscrit reçu le 1-3-55

SOMMAIRE

De nouveaux développements ont été apportés à la méthode de la bulle de savon. Les auteurs rappellent les conditions théoriques d'emploi. Description et réalisation pratique du montage. Technique des mesures.

1. Introduction.

La méthode de la bulle de savon a été utilisée pour la première fois par Stevens (1). Cette méthode consiste à utiliser comme chambre d'inflammation d'un mélange gazeux, l'intérieur d'une bulle dont la paroi plastique est constituée par un liquide de tension superficielle convenable. L'inflammation est provoquée par une étincelle produite au centre de la bulle.

On cinématographie le grossissement et l'éclatement de la bulle.

La bulle se comporte comme une chambre d'inflammation à pression constante et il ne se produit pas d'effets de parois.

Fiock et Roeder (2) appliquèrent cette méthode à l'étude des mélanges : oxyde de carbone-oxygène.

Linnett et Pickering (3) employèrent un montage de Schlieren à l'observation de la bulle.

Plus récemment, Strehlow et Stuart (4) apportèrent de nouveaux perfectionnements à cette technique et amorcèrent l'étude des mélanges contenant du protoxyde d'azote.

Divers auteurs (5 à 13) ont discuté les conditions d'emploi de cette méthode et l'influence des divers facteurs sur les résultats.

Les principaux mélanges étudiés jusqu'ici sont ceux de l'acétylène avec l'air, de l'oxyde de carbone avec l'oxygène, de l'éthylène et du propylène avec l'air.

Nous avons repris et perfectionné le montage de Strehlow et Stuart (4) en vue d'une étude complète des mélanges d'hydrocarbures et de protoxyde d'azote.

Nous avons utilisé un dispositif optique à un seul achromat donnant un agrandissement plus important du phénomène à étudier. Nous augmentons ainsi la précision des pointés en compensant la diminution de brillance de l'image définitive, par l'utilisation d'une source lumineuse plus intense et par l'emploi d'une seule lentille, ce qui diminue l'absorption de lumière par le système optique. La base de temps employée est d'une conception et d'une réalisation plus simple bien que possédant les mêmes performances et donnant des marques de temps très précises.

2. Calcul de la vitesse de combustion.

Considérons une bulle de diamètre initial r_o, emplie d'un mélange déflagrant. Admettons qu'une étincelle provoquant l'inflammation du mélange soit produite au centre de la bulle. A un instant t, le rayon de la sphère sur laquelle se trouve le front de flamme est r_f. Le front de flamme délimite une zone de gaz brûlés qui ont une température, donc un volume supérieurs à ceux des gaz initiaux qui leur ont donné naissance. Ce front de flamme a chassé devant lui, une partie des gaz non brûlés et le rayon de la bulle a varié : il est devenu r ($r > r_o$).

Le déplacement du front de flamme est la résultante d'une part, du déplacement de la frontière entre gaz brûlés et gaz frais provoqué par l'expansion des gaz brûlés, d'autre part, de la propagation elle-même de la flamme. Ceci conduit à définir une vitesse apparente d'expansion, d'ailleurs différente de la vitesse de combustion qui est définie par rapport à des gaz supposés immobiles.

Soit U la vitesse de combustion qui est, par définition, invariable pour un mélange de richesse déterminée.

Soit Z la vitesse apparente d'expansion du front de flamme. Si elle est constante, on peut alors écrire $r_f = Zt$. Désignons par V le volume des gaz initiaux qui ont été brûlés à l'instant t. Ce volume est égal à la différence entre le volume initial de la bulle

et le volume des gaz qui ne sont pas encore brûlés, soit :

$$V = \frac{4}{3} \pi \left[r_0^3 - (r^3 - r_f^3) \right] \qquad (I)$$

D'autre part, l'augmentation de ce volume par unité de temps est égal au produit de la surface du front de flamme et de la vitesse de combustion. On a :

$$dV = S.U.\ dt \qquad (II)$$

Comme :

$$S = 4 \pi r_f^2 = 4 \pi Z^2 t^2 \qquad (III)$$

On en déduit :

$$dV = 4 \pi Z^2 . t^2 .\ U\ dt$$

et en intégrant :

$$V = 4 \pi U Z^2 \int_0^t t^2\ dt - \frac{4}{3} \pi U Z^2 t^3 - \frac{4}{3} \frac{\pi U r^3_f}{Z} \qquad (IV)$$

Des équations (I) et (IV), on tire :

$$U = Z \left[1 - \frac{r^3 - r_0^3}{r_f^3} \right] \qquad (V)$$

Cette relation, due à Stevens, est valable à n'importe quel instant t et en particulier à l'instant final, où le front de flamme a atteint la membrane extérieure de la bulle. Si r_1 désigne le rayon final de la bulle, on a, à l'instant final $r_f = r = r_1$ et la formule (V) devient :

$$U = Z \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^3 = Z \rho \qquad (VI)$$

ρ est le rapport des volumes initiaux et finaux de la bulle.

Ce résultat suppose que Z soit bien une constante. Or, l'admettre revient à écrire que l'on suppose pendant la durée, très courte, du grossissement de la bulle, que les gaz brûlés intérieurs au front de flamme n'ont pas le temps de se refroidir. Pour que ce refroidissement fut possible, il faudrait concevoir que les gaz brûlés puissent échanger de la chaleur avec le milieu extérieur au front de flamme, ce qui est assez difficile à admettre puisqu'il n'y a pas possibilité de chocs des molécules non brûlées avec les molécules mêmes des gaz brûlés. De plus, il est expérimentalement possible de vérifier si cette hypothèse (constance de Z) est bien valable ; or, l'expérience montre dans chaque cas que l'on peut effectivement l'admettre (voir fig. 6).

Pour que la théorie précédente soit applicable, il faut en outre :

1. que tous les gaz soient bien brûlés et qu'il n'y ait pas d'espace mort soit aux parois de la bulle, soit au voisinage des électrodes ;

2. que Z soit une constante bien définie, d'égale valeur dans toutes les directions, ce qui s'identifie avec une propagation isotropique du front de flamme ;

3. que la sphère du front de flamme soit concentrique à la bulle, c'est-à-dire que l'étincelle soit bien centrée ;

4. qu'il n'y ait pas disparition accidentelle du mélange inflammable. Cette disparition pourrait résulter d'une diffusion à travers la paroi plastique ou de fuites aux supports des électrodes. Une diffusion inégale pour les deux constituants du mélange ayant en outre l'inconvénient de modifier la composition du mélange gazeux.

Il semble toutefois ([3], [8]) que la diffusion à travers la paroi plastique soit un phénomène généralement négligeable.

D'autres facteurs peuvent introduire des erreurs ou interdire toute mesure.

En particulier, la méthode de la bulle de savon ne peut être employée dans le cas de certains mélanges gazeux qui attaquent la paroi plastique. La présence d'eau dans le liquide constituant la paroi introduit des erreurs accidentelles et d'importance inconnue dans les résultats.

La formule (VI) montre que la précision sur la mesure de U est limitée par la précision obtenue sur la mesure de ρ, étant donné que dans la valeur de ce dernier rapport, le volume final de la bulle intervient au cube ; il est nécessaire de déterminer le diamètre final de la bulle avec une très grande précision.

Cette dernière mesure est délicate par suite de phénomènes de combustion ultérieure des gaz chauds avec l'air ambiant.

Il semble d'autre part que l'inertie de la bulle fausse les résultats dans le domaine des grandes vitesses de combustion et que, d'autre part, les mouvements de convection des gaz chauds empêchent l'utilisation de la méthode dans le domaine des faibles vitesses.

3. Appareillage.

a) *Montage optique.* — Le montage optique, permettant l'observation de l'évolution de la bulle, est un montage de Schlieren (fig. 1).

Il comprend essentiellement une source lumineuse pratiquement ponctuelle dont une lentille forme une

image, plus petite que la source, sur une fente verticale. La bulle observée se trouve entre la lentille et la fente. La surface sensible photographique à l'intérieur de la caméra d'enregistrement, est conjuguée de la bulle par rapport à l'objectif de la caméra.

La source lumineuse est une lampe à arc de tungstène point-o lite Philips type 408, alimentée par une tension électrique de 220 volts à travers un rhéostat réglé à 77 ohms de résistance : l'intensité est alors de 2,7 ampères. Cette source lumineuse est à 3,24 m de la lentille. Celle-ci est corrigée des aberrations chromatiques et géométriques : sa distance focale est de 103 cm et son diamètre de 14 cm. Des considérations d'encombrement ont conduit à placer un miroir entre la lentille et la source lumineuse de façon à placer celle-ci à une certaine hauteur au-dessus de l'axe optique de la lentille (fig. 2 et 4).

L'image de la source lumineuse se forme sur la fente verticale dont l'ouverture est juste égale à la largeur de l'image. La distance entre la lentille et la fente est de 151 cm.

Derrière la fente, se trouve la caméra équipée d'un objectif Saphir Boyer de 260 mm de distance focale et d'ouverture relative F : 4,5 (fig. 3). Derrière cet objectif, se trouve un obturateur à rideau dont la vitesse ordinairement utilisée est le 1/15e de seconde. La caméra, du type Oscillo Gallus, comprend un tambour tournant de 70 cm de circonférence à axe de rotation horizontal ; la largeur de ce tambour est de 6 cm. La pellicule photographique est enroulée sur ce tambour qui peut être entraîné à des vitesses de rotation variables. La vitesse ordinairement utilisée est de dix tours par seconde.

Les résultats de l'enregistrement ne sont nets et n'ont de sens que si cet enregistrement fournit à chaque instant une valeur exacte des diamètres de la bulle et du front de flamme. Dans ce but, on applique sur la lentille un diaphragme percé d'une ouverture rectangulaire de faible hauteur sur toute la largeur de la lentille (fig. 4). L'objectif de la caméra travaillant à très faible ouverture au voisinage de son axe optique, a une grande profondeur de champ et donne, sur la pellicule photographique, une image nette de l'ouverture du diaphragme et on ajustera ce dernier de telle sorte que celui des deux bords de l'ouverture qui impressionne le dernier la pellicule, coupe l'image de la bulle en son centre.

En tenant compte du sens de rotation du tambour, il s'agit, dans le cas présent, du bord supérieur de l'ouverture. Les conditions relatives à l'observation des diamètres sont ainsi correctement remplies. Le sens de déplacement de la pellicule étant perpendiculaire à ces diamètres, l'augmentation de ceux-ci donne finalement le phénomène représenté sur la figure 6. Il y a un compromis à réaliser sur la hauteur de l'ouverture, entre la nécessité d'avoir suffisamment de lumière, ce qui demande une hauteur suffisante et la netteté de l'enregistrement qui demande une hauteur aussi faible que possible. La hauteur le plus souvent adoptée est de 3 à 5 mm.

Le rapport entre les dimensions de la bulle et de son image a été mesuré en plaçant une mire dans le plan de la bulle, en la photographiant et en étudiant la mire et son image au comparateur. Le rapport a été trouvé égal à $3{,}73 \pm 0{,}01$.

b) *Production des bulles.* — Le mélange gazeux utilisé est préparé suivant la technique employée dans l'étude des limites d'inflammabilité au moyen d'un appareil classique à pressions partielles.

Le liquide employé pour la formation des bulles est un mélange en parties égales d'oléate et de lauréate de triéthanolamine en solution saturée dans de la glycérine pure. Ce liquide exempt d'eau possède une tension superficielle convenable.

Le support de bulles utilisé est d'un type très voisin de celui de Strehlow et Stuart ([4]). Il est en plexiglas et est percé de deux canalisations verticales permettant de monter ou d'abaisser les électrodes métalliques. Une troisième canalisation verticale située entre les deux précédentes est d'un diamètre un peu supérieur et se raccorde à une canalisation oblique qui sert d'arrivée au mélange gazeux. La technique employée consiste — les électrodes étant en position basse — à déposer une goutte de liquide sur le support, puis à admettre le mélange gazeux. Dès que la bulle a atteint le diamètre désiré, on ramène les électrodes en position haute. Un système de mire a été utilisé pour le calibrage de la bulle. Les électrodes sont en fil d'acier de 15/100e de mm de diamètre, assez faible pour ne causer qu'une faible déperdition de chaleur et perturber le moins possible l'expansion du front de flamme.

L'étincelle est produite par une bobine de Rumkhorff dont le fonctionnement est commandé par une prise de synchroflash incorporée à l'obturateur à rideau. L'étincelle est ainsi produite au moment de l'ouverture du rideau. Il n'a pas été observé de retard important à l'inflammation.

c) *Base de temps.* — Le dépouillement des enregistrements nécessite, à côté de l'image de l'éclatement de la bulle, l'inscription de marques de temps. Le dispositif employé (fig. 1) fait l'objet d'une description plus détaillée dans une autre publication ([14]). Un moteur synchrone alimenté par le réseau alternatif à 50 périodes entraîne un disque en matière plastique percé de 40 à 80 trous régulièrement espacés sur une circonférence. La vitesse

de rotation du moteur est de 25 tours à la seconde. Le disque intercepte un pinceau lumineux qui forme finalement un point lumineux sur la pellicule photographique. Lorsqu'un des trous du disque permet le passage de la lumière, ce qui se produit 1.000 ou 2.000 fois par seconde, il y a inscription d'un « top » lumineux. L'intervalle entre deux marques est donc de 1/1.000e ou 1/2.000e de seconde ou d'une valeur très voisine obtenue en mesurant exactement avec un fréquencemètre précis, les faibles variations de fréquence du secteur autour de 50 périodes.

Les différents intervalles peuvent être individualisés grâce à un repérage convenable et mesurés exactement afin de parer aux inévitables irrégularités des intervalles.

4. Etude des enregistrements.

L'étude des enregistrements est faite suivant une méthode peu différente de celle adoptée par Strehlow et Stuart [4]. La pellicule est étudiée suivant une série d'axes parallèles entre eux, passant par les marques de temps correspondant aux millièmes ou deux-millièmes de seconde, et perpendiculaire à la direction de déplacement de la pellicule matérialisée par ces mêmes marques de temps. Les pointés sont faits au moyen d'un comparateur Huet et on étudie suivant les régions, soit le diamètre initial de la bulle, soit le diamètre de la bulle et le diamètre du front de flamme pendant la période d'expansion, soit enfin, le diamètre de la bulle pendant la période finale qui peut être perturbée par des phénomènes de combustion secondaire dans l'air ambiant.

Une pointée est toujours effectuée sur la trace laissée par les électrodes afin de contrôler la symétrie des phénomènes.

Les résultats sont ensuite reportés sur un schéma fait à l'échelle convenable sur papier millimétré (fig. 7). Ce schéma constitue un véritable agrandissement côté de l'image photographique. Le diamètre final est obtenu à l'intersection des droites matérialisant la propagation du front de flamme et des droites matérialisant la lente dilatation de la bulle pendant la période de combustion secondaire.

La vitesse apparente d'expansion est donnée par l'inverse de la pente des droites représentant la propagation du front de flamme. La connaissance de ces données permet de calculer la vitesse de combustion U par la formule (VI).

L'expérience montre que le diamètre final ne peut être obtenu avec une précision supérieure à celle du dixième de millimètre sur le *schéma* soit près de quatre dixièmes de millimètre sur les dimensions véritables de la bulle. L'erreur ainsi introduite dans le calcul de ρ est importante. Mais de toute façon, un calcul d'erreur précis est inutile car la dispersion des résultats due à la reproductibilité imparfaite des expériences est bien supérieure à l'incertitude de chaque valeur particulière. Cette reproductibilité imparfaite a diverses causes : la paroi plastique des diverses bulles n'a pas toujours la même épaisseur et la même masse et son inertie intervient. Un retard même très faible dans l'amorçage de l'inflammation provoque un préchauffage des gaz et modifie la valeur de la vitesse de combustion en même temps qu'il perturbe la propagation du front de flamme. L'étincelle elle-même ne semble pas avoir une durée de passage bien définie et la synchronisation de l'obturateur à rideau peut en être tenue responsable pour une certaine part. La température et les courants de convection du milieu ambiant jouent aussi un rôle mal élucidé.

La vitesse de combustion admise pour un mélange particulier est obtenue par moyenne de différentes valeurs. Cette moyenne est faite après élimination des valeurs notoirement fausses : défaut de centrage des électrodes, anisotropie de la vitesse d'expansion, etc... Un exemple est donné dans le tableau I.

Tableau I

Nos des essais	Résultats	Observations
A 1.........	73	Eclatement prématuré de la bulle.
A 2.........		Sous-exposition.
A 3.........	75	Eclatement prématuré de la bulle.
A 4.........	57,3	*Valeur retenue.*
A 5.........	61,8	*Valeur retenue.*
A 6.........	57,4	*Valeur retenue.*
A 7.........		Epreuve illisible.
A 8.........		Défaut de centrage.
A 9.........		Epreuve illisible.
A 10.........	54,4	*Valeur retenue.*
A 11.........	51,3	Défaut de centrage.

Moyenne des valeurs retenues : 57,7 cm par seconde. Mélange de protoxyde d'azote avec 8 % de butane.

La proportion de valeurs utilisables est relativement faible : de 40 à 50 % en général.

Il est à remarquer que les mélanges d'hydrocarbures et de protoxyde d'azote conduisent à des

valeurs normales de la vitesse de combustion, mais à des valeurs considérables de la vitesse apparente d'expansion et du rapport des volumes initiaux et finaux. Ceci doit être attribué à la température élevée de la réaction. Un mémoire sera publié ultérieurement sur la détermination par cette méthode, des vitesses de propagation de flamme de mélanges de divers hydrocarbures avec le protoxyde d'azote.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Stevens. — *N.A.C.A.*, rapports nº 176, 180, 305, 337, 372 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48,** 1896 ; 1928, **50,** 3244.

(2) Fiock et Roeder. — *N.A.C.A.*, rapport nº 532.

(3) Pickering, Linnett et Wheatley. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47,** 974.

(4) Strehlow et Stuart. — *Fourth Symposium on Combustion*, Baltimore, The Williams and Wilkins Company, 1953, 329.

(5) Pickering et Linnett. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47,** 989.

(6) Lewis et von Elbe. — *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, New York, Academic Press, 1951, 472.

(7) Mellish et Linnett. — *Third Symposium on Combustion*, Baltimore, The Williams and Wilkins Company, 1949, 204.

(8) Fiock et Roeder. — *N.A.C.A.*, rapport nº 553.

(9) Pickering et Linnett. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47,** 1101.

(10) Markstein. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17,** 428.

(11) Lewis et von Elbe. — *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, New York, Academic Press, 1951, 308.

(12) Khitrin. — *Techn. Phys. U.R.S.S.*, 1936, **3,** 929.

(13) Linnett. — *Fourth Symposium on Combustion*, Baltimore, The Williams and Wilkins Company, 1953, 24.

(14) Lecamp et Sicard. — *Bull. Soc Chim.* sous presse.

P_1 P_2	*Lampe pointolite "Philips" type = 40a*
R_1	*Résistance de 77 Ω*
L_1	*Objectif achromatique de* $\begin{cases} f_1 = 103 \text{ cms} \\ O_1 = x f_1/7 = 14 \text{ cms} \end{cases}$
B	*Bulle*
SB	*Support de bulle et alimentation*
f	*Fente perpendiculaire à l'axe de rotation de la caméra et à l'axe optique*
L_2	*Objectif de la camera* $\begin{cases} f_2 = 26 \text{ cms} \\ O_2 = 1/4,5 \end{cases}$
O	*Obturateur à rideau*
SF	*Prise de synchro-flash de l'obturateur*
C	*Camera Oscillo "Gallus" (6 vitesses) à tambour tournant de 20 cms de diamètre*
D	*Disque plan de 40 cms de diamètre percé de 40 trous de 1 m/m de diamètre*

Echelle des distances : 1/20e

y_1 y_2	= 123 cms
m	*Miroir plan*
M	*Moteur synchrone de 1500 t/m. 50 per. 220 V. ~*
L_3	*Objectif de 100 m/m de focale ouvert à f/5.*



Fig. 1.



Fig. 2.

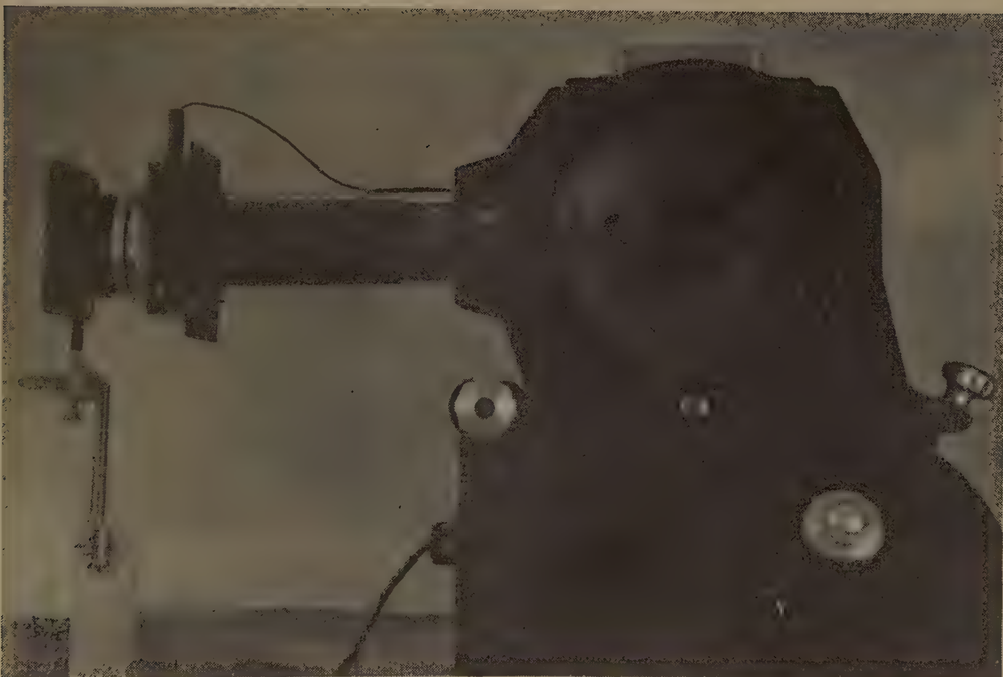


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

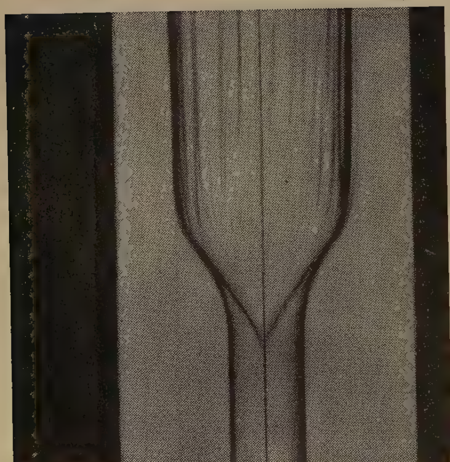


Fig. 6.

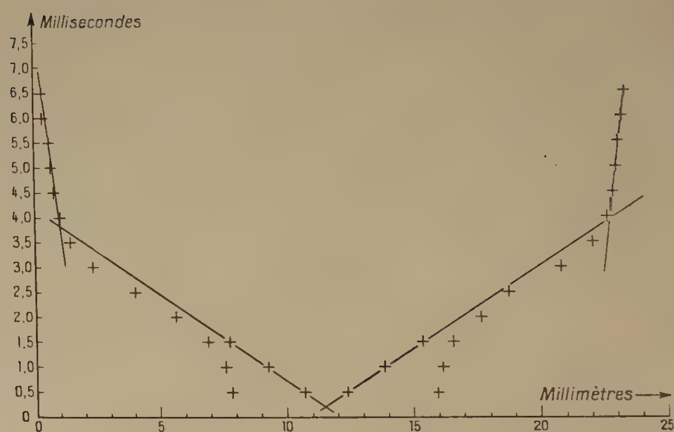


Fig. 7.

LETTRE A LA RÉDACTION

APPLICATION DE L'ÉQUATION DE GIBBS AUX PRODUITS IONISÉS

par HERMANN A. ZUTRAUEN et LISBETH TER MINASSIAN-SARAGA

(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris.)

Manuscrit reçu le 26-10-54

Au cours des dernières années, les conditions d'application de l'équation de GIBBS dans le cas des corps ionisés en solution ont été beaucoup discutés ([2 à 11]). Soient k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, p la pression superficielle (tension superficielle du solvant — tension superficielle de la solution), d'une solution d'un électrolyte fort AB, δ_{A^+} et δ_{B^-} les adsorptions relatives du cation et de l'anion, a_{A^+} et a_{B^-} les activités et c_{A^+}, c_{B^-} les concentrations respectives des ions en solution. Selon GUGGENHEIM ([1]) la tensioactivité d'un électrolyte fort est le résultat de l'adsorption des deux espèces d'ions qui le constituent. L'équation de GIBBS s'écrit alors :

$$\frac{dp}{kT} = \delta_{A^+} dln a_{A^+} + \delta_{B^-} dln a_{B^-} = \delta_{A^+} dln c_{A^+} + \delta_{B^-} dln c_{B^-} \quad (1)$$

(la deuxième égalité n'est valable que pour des solutions diluées, telles que $d\ ln\ c = d\ ln\ a$).

Les excès des ions A^+ et B^- à la surface sont égaux, car la somme des charges positives et négatives de la région superficielle doit être nulle. On a donc $\delta_{A^+} = \delta_{B^-}$. Comme en solution $c_{A^+} = c_{B^-} = c_{AB}$, l'équation (1) devient :

$$\frac{dp}{kT} = 2\ \delta_{B^-}{}^{*}\ d\ ln\ c_{AB} \quad (2)$$

PETHICA ([11]) et COCKBAIN ([10]) ont étudié le cas des solutions d'électrolyte tensioactif, où la concentration de A^+ est fixée grâce à la présence d'un excès de sel dont le cation est A^+. On a alors $d\ ln\ c_{A^+} = 0$ et l'équation (1) devient :

$$\frac{dp}{kT} = \delta_{B^-}{}^{*}\ d\ ln\ c_{AB} \quad (3)$$

Dans le présent travail, nous avons tenté la vérification de l'équation de GIBBS, sous la forme intégrée, pour des solutions de plusieurs électrolytes tensio-actifs en présence d'un excès de K Cl.

(*) Dans le cas des détergents cationiques δ_{B^-} est remplacé par δ_{A^+}.

Intégration de l'équation de Gibbs.

Les équations (2) et (3) peuvent être intégrées, si l'on connaît la variation de δ avec p, c'est-à-dire l'isotherme de la couche superficielle Celle-ci nous est fournie par l'étude de la couche d'étalement qui nous donne p en fonction de $\sigma = \frac{1}{\delta}$ (fig. 1).

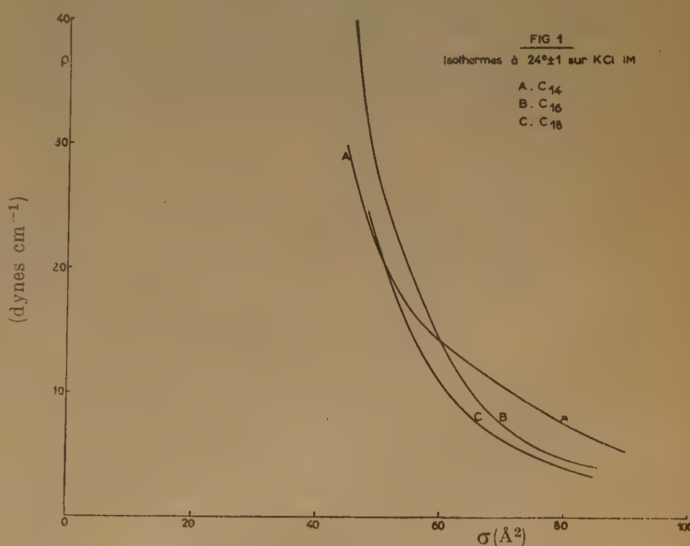


Fig. 1.

L'allure des isothermes est telle que, si on les représente en coordonnées logarithmiques, on obtient des droites de la forme :

$$\log p = A \log \sigma + \log K \quad (4)$$

où A et K sont des constantes.

L'équation (4) peut être écrite sous la forme :

$$p = K\sigma^{A} \text{ ou } \sigma = \left(\frac{p}{K}\right)^{\frac{1}{A}} \quad (5)$$

Comme $\sigma = \frac{1}{\delta}$, on peut substituer (5) dans (3) et intégrer ainsi l'équation de GIBBS :

$$\int_{c(p_0)}^{c(p)} k\,T\,d\ln c = \int_{p_0}^{p} \sigma\,dp = \frac{1}{K^{1/A}} \int_{p_0}^{p} p^{1/A}\,dp \qquad (6)$$

On obtient finalement :

$$k\,T\,ln\,\frac{c\,(p)}{c\,(p_0)} = \frac{1}{K^{1/A}}\,\frac{1}{\frac{A+1}{A}} \left[p^{\frac{A+1}{A}} - p_0^{\frac{A+1}{A}} \right] \qquad (7)$$

L'équation (7) est alors une relation entre p et $ln\ c$, qui peut être vérifiée expérimentalement, si on fait des mesures de tension superficielle (γ) à différentes concentrations de détergent. La pression superficielle est égale à $p = \gamma_0 - \gamma$, où γ représente la tension superficielle d'une solution et γ_0 la tension superficielle du solvant pur.

Au cas où la relation (2) s'applique on multiplie le premier terme de (7) par le facteur 2.

Subtances étudiées.

Nous nous sommes servis pour nos mesures de trois corps cationiques ionisés :

$[CH_3\ (CH_2)_{17}\ N\ (CH_3)_3]^+\ Cl^-$

$[CH_3\ (CH_2)_{15}\ N\ (CH_3)_3]^+\ Br^-$ et $[CH_3\ (CH_2)_{13}\ N\ (CH_3)_3]^+\ Br^-$

que nous appelerons par la suite respectivement C_{18}, C_{16} et C_{14}. Le solvant était K Cl 1M dans toutes les expériences.

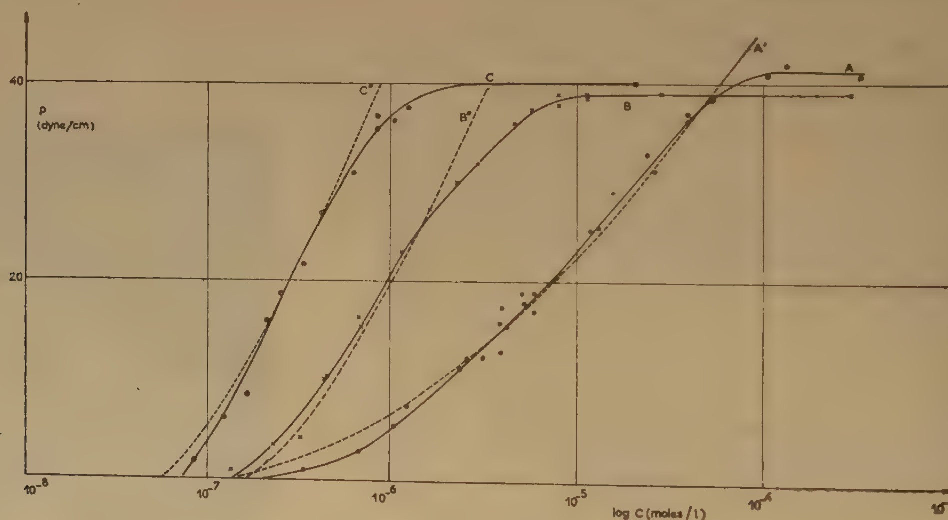


Fig. 2. — Adsortion dans K Cl (1 M) à 24° C ± 1 A. C_{14} ; B. C_{16} ; C. C_{18}.
L'indice ' est employé pour les courbes calculées à partir de l'équation (3) et l'indice " pour les courbes calculées à partir de l'équation (2).

Technique expérimentale.

1. Etude des couches d'étalement.

Nous avons utilisé le manomètre de Jean GUASTALLA [12] à thermostat [13]. L'étalement avait lieu à partir d'une solution dans le chloroforme (deux fois distillé) à la surface d'une solution de K Cl 1M à 24° ± 1.

Quand les couches des corps étalés étaient solubles, nous avons établi les courbes de compression par points, en utilisant la technique d'extrapolation en fonction du temps, mise au point par l'un de nous [14].

2. Etude de l'adsorption (p en fonction de c). Nous avons fait des mesures de tension superficielle à l'aide du tensiomètre DOGNON-ABRIBAT, placé dans une étuve biologique à thermostat, réglé à 24° ± 1. Comme les cationiques démouillent la lame de platine de l'appareil, on l'a remplacée par une lame de mica grossièrement dépolie [15]. Dans ces conditions, les mesures, bien que difficiles, sont reproductibles (à environ ± 1 dyne-cm). Pour les solutions les plus diluées l'équilibre d'adsorption est très lent, et l'évolution de la tension superficielle a été suivie en fonction du temps.

Résultats.

La figure 1 montre les résultats des étalements, et la figure 2 représente les résultats des expériences d'adsorption. L'isotherme pour le C_{18} (fig. 1,C) devient presque superposable avec celle du C_{16} (fig. 1, B) par une translation horizontale d'environ 4 Å², tandis que l'isotherme pour le C_{14} a une allure tout à fait différente.

Pareillement, les courbes d'adsorption du C_{16} et du C_{18} (fig. 2, B, C) seraient superposables par

une translation horizontale, mais la courbe du C_{14} (fig. 2, A) est beaucoup plus inclinée. En plus, la relation de GIBBS se vérifie pour A sous la forme de l'équation (3) (fig. 2, A'), mais pour appliquer cette relation aux courbes B et C, il faut se servir de l'équation (2). Remarquons aussi que les courbes B et C s'écartent des courbes calculées à partir de p = 20 dynes. On peut supposer qu'il s'agit de changement dans la structure de la solution, de début d'associations moléculaires en solution.

On doit alors conclure que pour les sels d'ammonium quaternaires, la longueur de la chaîne influence profondément le comportement superficiel. Ce sont seulement les résultats obtenus pour le C_{14} qui sont en accord avec la théorie, indiquée ci-dessus, selon laquelle l'équation (3) s'appliquerait en présence d'un excès de K Cl. Par contre, la nécessité d'appliquer l'équation (2) aux courbes du C_{16} et C_{18} n'est pas prévue par la théorie.

Pour élucider le mécanisme d'adsorption de ces corps cationiques on fait actuellement des expériences systématiques en variant les quantités de K Cl ajoutées entre 0 et 1 M.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. A. GUGGENHEIM. — Thermodynamics. *North Holland Publ. Co. Amsterdam*, 1949, p. 326.

(2) BRADY. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, **53**, 56 ; *J. Coll. Sci.*, 1949, **4**, 417.

(3) SCHAFER. — *Koll. Zeits.*, 1951, **124**, 15.

(4) ANIANSSON. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1951, **55**, 1277.

(5) RUYSSEN. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1953, **62**, 97.

(6) D. J. SALLEY, A. J. WEITH, AA.. ARGYLE et J. K. DIXON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950 A **203**, 42.

(7) C. M. JUDSON, A. A. ARGYLE, J. K. DIXON et D. J. SALLEY. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 378.

(8) C. M. JUDSON, A. A. LEREW, J. K. DIXON et D. J. SALLEY. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 519

(9) J. T. DAVIES. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 1052.

(10) COCKBAIN. — *Trans. Far Soc.*, 1954, 50, 874.

(11) PETHICA. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 413.

(12) J. GUASTALLA. — *C. R. Acad. Sci.*, 1939, **208**, 973.

(13) L. SARAGA. — (Thèse).

(14) L. SARAGA. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 135.

(15) R. MATALON. — *J. Coll. Sci.*, 1949, **4**, 89.

Verteilungsverfahren im Laboratorium, par E. HECKER, 229 p., 88 fig., 74 tableaux, 1 dépliant, préface de Butenandt. Broché : 19 DM., Verlag Chemie (1955).

L'ouvrage du Dr HECKER a eu pour but de donner une vue d'ensemble de la technique de l'extraction liquide liquide au laboratoire, technique qui, comme on le sait, a fait ces vingt dernières années de si remarquables progrès.

La première partie (127 pages) du livre consiste en un exposé, méthodique et clair, des différents procédés de séparation : séparation « simple », discontinue ou continue (perforation), ou séparation à multiple effet, discontinue (techniques de WATANABE, de O'KEEFFE, de CRAIG), ou continue (techniques de MARTIN-SYNGE, de CORNISH, de IANTZEN, de VON DYCK). Bien souvent, les indications données sont suffisantes, nous semble-t-il, pour permettre le montage des appareils sans avoir à recourir aux articles originaux. Il faut savoir gré au Dr HECKER d'avoir eu l'heureuse idée de reporter en une espèce d'annexe, en fin de volume, les démonstrations, quelquefois longues, des formules et les exemples de calculs pratiques qui auraient alourdi l'exposé des principes généraux des techniques.

Une revue générale des différents cas d'application de l'extraction liquide-liquide dans les domaines organique et minéral constitue la deuxième partie (50 pages) du livre. On y trouve citées jusqu'aux applications les plus récentes ; par exemple : la séparation quantitative analytique de ^{59}Fe et ^{60}Co, obtenus par irradiation à la pile de ^{59}Co.

Une bibliographie de 525 références, portant jusqu'à l'année 1953 incluse et une table des sujets traités complètent l'ouvrage auquel est adjoint un dépliant comportant différentes tables numériques (fonction de séparation de CRAIG, ...) et un intéressant tableau, à double entrée, de couples de solvants organiques à lacune de miscibilité.

L'aspect théorique des phénomènes utilisés est à peine effleuré, l'auteur ne donnant que les lois empiriques qui les régissent. On peut regretter l'absence d'un tel exposé de la même veine que celui du domaine expérimental. Mais on ne saurait faire grief d'une telle absence au Dr HECKER dont le but était, rappelons-le, essentiellement pratique.

La présentation matérielle de l'ouvrage est impeccable et conforme à la tradition générale de Verlag-Chemie.

Peu de laboratoires auxquels se posent des problèmes d'extraction liquide-liquide pourront, à notre avis, se permettre d'ignorer le livre du Dr HECKER.

R. A.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 10 novembre 1954

M[me] RAYNAUD H. et POURADIER J. — **Etude de la précipitation des mélanges d'iodure et de bromure d'argent.**

On étudie les réorganisations cristallines qui se produisent au cours de la précipitation d'un mélange d'halogénures d'argent.

Les premiers cristaux formés lors de l'addition de nitrate d'argent à une solution d'un mélange d'iodure et de bromure de potassium appartiennent au système hexagonal. A la fin de la précipitation, quand la teneur en bromure dans le précipité est élevée, celui-ci est entièrement constitué par des cristaux cubiques faces centrées (*).

Afin de préciser le mécanisme de passage d'un système cristallin à l'autre, on suit la précipitation de mélanges de bromure et d'iodure d'argent en déterminant :

a) les variations de la densité des précipités en fonction de leur composition ;

b) les variations du spectre de réflexion des cristaux ;

c) la biréfringence des cristaux.

Les halogénures d'argent sont préparés à chaud en lumière inactinique par addition d'un mélange d'iodure et de bromure de potassium dans une solution diluée de nitrate d'argent. Afin que les cristaux atteignent leur état stable, ils sont agités pendant 15 heures dans une solution de bromure de potassium 2 M maintenue à 70° C.

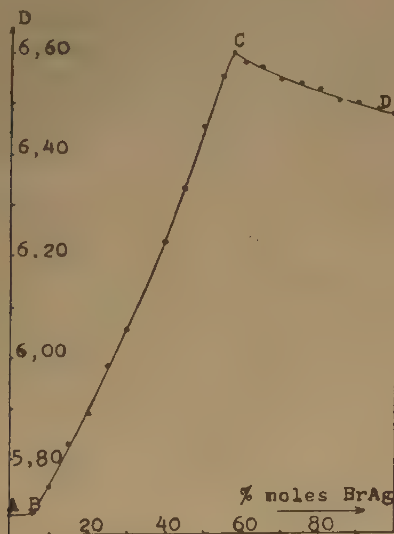


Fig. 1. — D_A -5,690, D_B -5,693, D_C -6,604, D_D -6,489.

Les densités sont déterminées par la méthode du picnomètre, à la température de 24,8°, le liquide de remplissage étant le butanol normal. La précision des mesures atteint 0,1 %.

On observe que, lorsque le précipité contient :

— de 0 à 4 % de bromure, la densité est pratiquement indépendante de la composition et égale à celle du bromure d'argent (fig. 1, AB), les courbes de réflexion sont semblables à celle de IAg, mais déplacées très faiblement vers les grandes longueurs d'onde (fig. 2, courbe A) ; les cristaux sont biréfringents ;

— de 100 % à 58 % de bromure, la densité augmente régulièrement à partir de celle du BrAg et est maximum pour une teneur en bromure de 58 % (fig. 1, DC). La courbe de réflexion se déplace en bloc depuis la courbe du bromure d'argent, d'une quantité importante vers les grandes longueurs d'onde (fig. 2, courbes B et C). Les examens au microscope polarisant ne révèlent pas de biréfringence ;

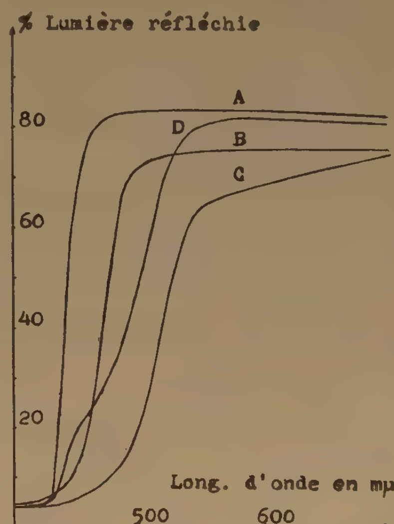


Fig. 2. — Courbe A : IAg pur. Courbe B : BrAg pur. Courbe C : 60 % mol. BrAg. Courbe D : 10 % mol. BrAg.

— de 4 à 58 % de bromure, la densité croît très rapidement, jusqu'à son maximum à 58 % (fig. 1, BC), les courbes de réflexion se composent nettement de deux parties : elles débutent d'une façon analogue à celle de IAg, marquent un palier correspondant à une intensité réfléchie fonction de la teneur en bromure, et rattrapent la courbe du mélange à 60 % (fig. 2, courbe D).

L'ensemble des résultats conduit à admettre qu'il y a :

— entre 0 et 4 % de bromure : une phase iodobromure cristallisée dans le système hexagonal et constituée par de l'iodure d'argent ayant admis des atomes de brome dans son réseau ;

— entre 4 et 58 % de bromure : deux phases saturées (iodobromure et bromoiodure), les proportions relatives de ces deux phases dépendant de la composition globale ;

(*) CHATEAU H. et POURADIER J., *Sc. et Ind. Phot.*, 1954, (2), **25**, n° 1, 3.

— entre 58 et 100 % de bromure : une phase bromoiodure cristallisée dans le système cubique faces centrées, constituée par du bromure d'argent dans le réseau duquel des ions bromure ont été remplacés par des ions iodure.

Cette hypothèse rend compte des variations de densité observées et de l'allure des courbes de réflexion. Certaines propriétés de ces coprécipités d'halogénures d'argent sont explicables par la structure mosaïque des cristaux.

Ces résultats relatifs à des cristaux ayant eu le temps d'atteindre leur état d'équilibre serviront dans une étude ultérieure pour déterminer la cinétique de passage de la structure hexagonale obtenue au début de la précipitation à la structure cubique faces centrées des précipités riches en bromure.

Chateau H. et Pouradier J. — **Déterminations précises des potentiels de référence donnés par les électrodes au calomel entre 5 et 70°.**

Les potentiels des éléments au calomel suivants :

1. $Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 1 N ;
2. $Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 0,1 N ;
3. $Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 1 m ;
4. $Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 0,1 m ;
5. $Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ saturé.

N étant la normalité ou molarité et m la molalité, sont déterminés entre 5 et 70° C en appliquant l'équation :

$$E = E_0^{Cl_2Hg_2} - \frac{RT}{F} \text{Log } [Cl^-] \qquad (1)$$

Dans tout l'intervalle de températures considérées, les données de la littérature permettent de calculer avec précision le coefficient d'activité des solutions de chlorure de potassium. Le coefficient d'activité des ions chlorure a été assimilé à celui de la solution de chlorure de potassium, en accord avec les suggestions de certains auteurs.

Le potentiel normal de l'électrode au calomel est déterminé à partir des mesures de la force électromotrice de la chaîne sans jonction liquide :



$$Ag/ClAg/ClK(m)/Cl_2Hg_2/Hg$$

La force électromotrice de cette pile est indépendante de m et, à une température donnée, elle est égale à :

$$E_t = E_{o,t}^{ClAg} - E_{o,t}^{Cl_2Hg_2}$$

Le potentiel normal de l'électrode au chlorure d'argent $\left(E_{o,t}^{ClAg}\right)$ étant connu avec précision, en fonction de la température, les mesures de E^t permettent de déduire la valeur de $E_{o,t}^{Cl_2Hg_2}$ à chaque température.

Connaissant le potentiel normal de l'électrode au calomel et l'activité des ions chlorure de la solution de chlorure de potassium, on peut, pour chaque type d'électrode, calculer le potentiel par l'équation (1).

Les résultats des calculs, pour les cinq types d'électrodes étudiées, sont exprimés par les équations empiriques suivantes, valables entre 5 et 70° C :

$$E_{ClK\ 1m} = 0,2809V - 2,65.10^{-4}(t - 25) - 2,63.10^{-6}(t - 25)^2 + 1,56.10^{-9}(t - 25)^3$$

$$E_{ClK\ 0,1m} = 0,3339V - 7,75.10^{-5}(t - 25) - 3.10^{-6}(t - 25)^2$$

$$E_{ClK\ 1N} = 0,2801V - 2,75.10^{-4}(t - 25) - 2,50.10^{-6}(t - 25)^2 - 4.10^{-9}(t - 25)^3$$

$$E_{ClK\ 0,1N} = 0,3337\ V - 8,75.10^{-5}(t - 25) - 3.10^{-2}(t - 25)^2$$

$$E_{ClK\ \text{saturé}} = 0,2412\ V - 6,61.10^{-4}(t - 25) - 1,75.10^{-6}(t - 25)^2 - 9,0.10^{-10}(t - 25)^3$$

La comparaison des valeurs obtenues avec celles de la littérature montre de nombreuses divergences.

Les techniques de mesures, autres que celle exposée ci-dessus, font nécessairement intervenir des potentiels de jonction liquide. Ceux-ci sont la cause d'incertitudes, leurs déterminations par le calcul étant sujettes à certaines approximations. D'autre part, les signes des corrections des potentiels de jonction liquide ne sont pas toujours respectés par les différents auteurs qui ont traité ce sujet.

Le fait que le calomel peut être oxydé en milieu acide chlorhydrique par l'oxygène dissous est une cause d'erreur supplémentaire dans les mesures expérimentales.

Compte tenu de ces remarques et des légères corrections à apporter aux anciennes données des constantes (potentiel normal, coefficients d'activité), il est possible de concilier l'ensemble de tous les résultats concernant la détermination des potentiels des électrodes au calomel.

Séance du 24 novembre 1954

Salvinien Jean. — **Contribution à la mise au point de l'analyse immunochimique par diffusion.**

Très récente, l'analyse immunochimique par diffusion remonte au travail original d'Oudin [1]. Comme plusieurs méthodes antérieures moins sensibles, elle est basée sur la réaction de précipitation étroitement spécifique qui se produit *in vitro*, lorsque l'on mélange un anticorps et un antigène homologues. Le problème d'ensemble a été clairement résumé par Grabar dans ce journal [2].

Dans la méthode que nous étudions, on fait diffuser l'un vers l'autre, dans un gel de gélose, l'anticorps et l'antigène homologues. En se rencontrant, les réactifs forment des lignes de précipité dont l'étude attentive permet de dénombrer les constituants d'un mélange complexe d'antigènes, de vérifier la pureté d'une préparation de protéide, d'identifier un protéide dans une préparation. Si, comme il paraît légitime de le faire, on admet que le maximum d'opacité d'une ligne correspond au point d'équivalence défini par les immunochimistes, on peut appliquer aux diverses techniques employées plusieurs formules établies dans le cas des réactifs minéraux.

L'auteur, depuis ses premières études de 1932 sur les phénomènes périodiques, s'est toujours intéressé aux diffusions dans les gels.

Il pense donc être en mesure d'apporter quelques précisions dans un domaine difficile, où les cas particuliers abondent, et où des chercheurs non spécialisés dans les phénomènes de diffusion écrivent assez souvent des choses inexactes.

A condition d'exprimer les concentrations C_0 et C_0' de l'antigène et de l'anticorps en équivalents-gramme par litre, la technique de diffusion simple d'Oudin et celle de la double diffusion d'Ouchterlony [3] peuvent bénéficier directement des résultats indiqués dans la thèse [4] de l'auteur et deux articles [5, 6] publiés au *Journal de Chimie Physique*. L'élégante technique de Grabar et Williams [7], qui combine électrophorèse et diffusion, se prête, elle aussi, à des études quantitatives.

Grâce à la collaboration de Mme Kaminski, nous avons pu vérifier que la diffusion peut donner naissance à des précipitations périodiques en immunichimie comme en chimie minérale. Si les fronts de diffusion sont très mobiles, il est assez facile de reconnaître le phénomène parasite, car ses strates forment une série fixe et caractéristique. Mais le jugement est plus difficile à porter si les conditions expérimentales ne permettent la formation que d'une ou deux strates.

Toutes ces considérations seront détaillées dans un prochain article.

BIBLIOGRAPHIE

(1) OUDIN. — L'analyse immunochimique. Exposé critique d'une méthode. Application au sérum de cheval et au lait de jument. *Thèse*, soutenue en Sorbonne le 16 juin 1949.
(2) GRABAR. — Emploi de méthodes immunochimiques dans l'étude des protéides. *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 646.
(3) OUCHTERLONY O. — *Arkiv. Kemi, Mineral., Geol.*, 1949, vol. B **26**, 1.
(4) SALVINIEN. — Dispersion protégée d'un corps insoluble dans un sol ou un gel de colloïde stable. *Thèse*, soutenue en Sorbonne, le 17 novembre 1945.
(5) SALVINIEN. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 340.
(6) SALVINIEN, MOREAU et GAUFRES. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 1.
(7) GRABAR P. et WILLIAMS C. A. — *Bioch. Biophys. Data*, 1953, **10**, 193.

Intervention de M. Jacques OUDIN.

L'aspect immunochimique et pratique de l'analyse immunochimique par diffusion, que M. SALVINIEN n'avait naturellement pas le temps d'approfondir, peut cependant être utile à la compréhension de son aspect proprement physicochimique ; c'est pourquoi je me permets de rappeler trois revues ou rapports consacrés à cette question ([1], [2], [3]). Il n'est pas indifférent non plus, outre les problèmes quantitatifs traités par M. SALVINIEN, de signaler des travaux qui portent sur les lois quantitatives de la progression des zones de précipitation, dans le cas de la diffusion simple, en fonction des concentrations des réactifs, ([4], [5]), du coefficient de diffusion de l'antigène dans certaines conditions ([5], [6]) et d'autres variables encore ([7]). L'immobilité de la zone de précipitation, lorsque les concentrations initiales d'antigène et d'anticorps sont dans le rapport d'équivalence, a permis, dans le cas de la diffusion double, de déterminer le rapport des coefficients de diffusion de ces deux réactifs ([8]).

Le dépistage des causes d'erreur est de toute évidence un temps capital de l'analyse immunochimique [je m'y suis attaché, pour la diffusion simple et pour la diffusion double ([1])]. Ceci souligne l'importance de phénomènes de précipitation périodique éventuels. De 1905 à 1946, on s'est contenté d'assimiler aux « anneaux de LIESEGANG » les zones multiples de précipitation observées en milieu gélifié, sans que la multiplicité des antigènes ait été invoquée pour les expliquer (voir par exemple [9], [10]). Pourtant, il ne semble pas que des précipitations périodiques aient été signalées dans les résultats obtenus par l'une ou l'autre technique de l'analyse immunochimique par diffusion depuis la naissance de cette méthode, en janvier 1946 ([11]). Il serait naturellement nécessaire que l'on sache reconnaître de tels phénomènes, non seulement dans le cas d'un seul antigène, mais surtout lorsque plusieurs antigènes réagissent, puisque le principal but de l'analyse immunochimique est l'étude des mélanges d'antigènes. La périodicité des accidents dont il s'agit, à supposer qu'elle obéisse à des lois faciles à vérifier et que les stries périodiques soient assez nombreuses pour permettre cette vérification, ne pourrait être un critère utilisable que dans le cas où elle ne serait pas masquée par la réaction simultanée de plusieurs antigènes. Au contraire, l'immobilité des accidents de précipitation périodique serait un bon critère dans tous les cas où les zones de précipitation sont nécessairement mobiles, surtout si cette mobilité obéit à une loi simple. Dans le cas de la diffusion double, les zones de précipitation peuvent être immobiles, comme on l'a vu, et ce critère est donc en défaut. Dans le cas de la diffusion simple, les distances des différentes frontières à l'interface, nulles au temps 0, restent au cours du temps sensiblement proportionnelles entre elles. Ceci résulte de la proportionnalité de chacune de ces distances à la racine carrée du temps, qui se vérifie remarquablement, à une réserve près ([1], [12]). Il est évident qu'en pareil cas, tout accident immobile peut être reconnu, qu'il s'agisse d'un accident de précipitation périodique ou d'une autre cause d'erreur. L'essentiel de ceci a déjà été exposé en 1948 ([13]) ; c'est pourquoi il est vraisemblable que si des précipitations périodiques s'étaient produites, elles n'auraient pas donné lieu à une interprétation fausse dans les nombreuses applications de la diffusion simple en tubes ou en cuves à faces parallèles (je n'en citerai que quelques-unes : [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], dont certaines sont à la fois qualitatives et quantitatives : [18], [19]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) OUDIN J. — *Methods in Medical Research*, vol. 5, 335-378 (Year Book, Chicago, 1952).
(2) BECKER E. L. — *Fed. Proc.*, 1953, **12**, 717-722.
(3) MUNOZ J. — *Serological Approaches to Studies of Protein Structure and Metabolism*, 55-73 (Rutgers Univ. Press, New Brunswick, N. J., 1954).
(4) OUDIN J. — *Compt. rend. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1890.
(5) BECKER E. L., MUNOZ J., LAPRESLE C. et LEBEAU L. — *J. Immunol.*, 1951, **67**, 501-511.
(6) ANDERSEN T. O. — *Thesis, Univ. Illinois Med. School*, 1952.
(7) OUDIN J. — *Disc. Faraday Soc.*, en impression.
(8) OUCHTERLONY O. — *Ark. Kemi Miner. Geol.*, 1950, **1**, n° 7, 43-48.
(9) BECHHOLD H. — *Ztschr. phys. Chem.*, 1905, **52**, 185-199.
(10) PETRIE G. F. et STEABBEN D. — *Brit. M. J.*, 1943, **1**, 377-379.
(11) OUDIN J. — *Compt. rend. Acad. Sci.*, 1946, **222**, 115.
(12) SNIDER C. J. — *Thesis, Univ. Illinois School of Med.*, 1952.
(13) OUDIN J. — *Ann. Inst. Pasteur*, 1948, **75**, 47.
(14) BECKER E. M. et MUNOZ J. — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1949, **72**, 287-289.
(15) COOPER R. S. — *J. Exp. Zool.*, 1950, **114**, 403-420.
(16) DEUTSCH H. F. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **185**, 377-386.
(17) SURGALLA M. J., BERGDOLL M. S. et DACK G. M. — *J. Immunol.*, 1952, **69**, 357-365.
(18) TELFER W. H. et WILLIAMS C. M. — *J. Gen. Physiol.*, 1953, **36**, 389-413.
(19) TELFER W. H. — *J. Gen. Physiol.*, 1954, **37**, 539-558.
(20) VAUGHAN J. H. et KABAT E. A. — *J. Immunol.*, 1954, **73**, 205-211.

Séance du 8 décembre 1954

CHANU Jacques. — **Sur les mesures de potentiels initiaux de thermodiffusion dans les électrolytes.**

Quand on établit au sein d'une solution d'électrolytes un gradient de température, les dilatations et contractions locales qui en résultent créent des mouvements de convection qui s'évanouissent rapidement si les conditions géométriques le permettent. Mais la répartition ionique qui s'ensuit n'est pas stable et évoluera jusqu'à l'établissement d'un certain équilibre ou équilibre SORET.

L'étude théorique de ces problèmes peut être envisagée de divers points de vue, en particulier les développements récents de la thermodynamique fournissent une analyse assez complète des phénomènes, ainsi que l'ont montré DE GROOT et PRIGOGINE.

En utilisant les relations réciproques d'ONSAGER, ces auteurs ont pu, en exprimant la production positive d'entropie dans

le bilan entropique du système, fournir les expressions des variations de potentiels accompagnant les variations de température dans un milieu ionique.

Au moment où, les gradients thermiques établis, la configuration géométrique du système autorise l'évanouissement des courants de convection, le gradient du potentiel électrique prend la valeur suivante pour les solutions d'un électrolyte binaire monovalent :

$$\text{grad } \Phi_0 = -\frac{t^+ Q^+ - t^- Q^-}{F} \frac{\text{grad } T}{T}$$

qui se modifie sous l'influence de l'effet SORET jusqu'à prendre la valeur stable au bout d'un temps en principe infini donnée par :

$$\text{grad } \Phi_\infty = -\frac{Q^+ - Q^-}{F} \frac{\text{grad } T}{T}$$

où (t) sont les nombres de transport des ions, (F) le FARADAY, (T) la température absolue et (Q) les chaleurs de transfert au sens d'EASTMAN.

On peut assez aisément mettre en évidence les potentiels initiaux en utilisant une pile thermique construite sur le type des piles de concentrations, mais où la température est la seule variable indépendante.

Nous avons utilisé un tel système pour la mesure des potentiels initiaux de thermodiffusion dans les solutions de chlorure de sodium et les solutions de chlorure de potassium, à diverses concentrations et températures.

Les résultats obtenus en opérant aux températures de 18, 20, 25 et 30° C ne semblent pas avoir donné de variations systématiques.

En calculant l'expression :

$$\frac{d\,\Phi_0}{dT} = \frac{t^+ Q^+ - t^- Q^-}{FT}$$

à l'aide des formules de DEBYE-HUCKEL où ($d\Phi_0/dT$) serait une constante caractérisant le type de pile utilisée, à diverses concentrations, la variation de cette quantité avec la racine carrée de la concentration semble nous donner en première approximation une loi linéaire.

Ces résultats, qui d'ailleurs viennent confirmer un certain nombre de mesures faites à l'étranger (TYRRELL, HOLLIS, BERNHARDT et CROCKFORD), sont encore trop fragmentaires pour en induire des remarques tout à fait générales.

Il faut remarquer de plus que, dans ces problèmes, l'intervention du solvant est sans doute plus directe que l'on en tient en général compte.

EMSCHWILLER Guy et Mlle LEGROS Jacqueline. — **Photolyse du ferrocyanure de potassium en solution aqueuse.**

La photolyse du ferrocyanure de potassium en solution aqueuse produit du cyanure et du ferroaquopentacyanure, qui a été dosé colorimétriquement au moyen de nitrosobenzène. La cinétique a été suivie à irradiation monochromatique constante. La quantité de ferroaquopentacyanure libérée est d'abord proportionnelle au temps, puis la vitesse diminue jusqu'à ce que l'on atteigne une teneur limite. Le ralentissement est dû principalement à la réaction inverse de recombinaison du cyanure et du ferroaquopentacyanure, non photochimique, dont la cinétique a également été étudiée. Cette dernière réaction a bien été trouvée d'ordre 2 ; sa constante de vitesse dépend tout à la fois de la température, du pH et aussi, très fortement, de la concentration même du ferrocyanure. L'influence du pH conduit à penser que les molécules d'acide cyanhydrique réagiraient plus vite sur le ferroaquopentacyanure que les ions cyanhydriques ; elle oblige à effectuer toutes les études en milieu tamponné, aussi bien pour la photolyse que pour la recombinaison. Le rôle du ferrocyanure pourrait consister en une désactivation de cyanure et ferroaquopentacyanure activés. L'énergie d'activation de la réaction de recombinaison a été trouvée de l'ordre de 25.000 calories. Ces résultats ont permis de justifier les caractéristiques fondamentales de la photolyse. Le rendement quantique a été déterminé par la méthode actinométrique de comparaison avec la photolyse des solutions aqueuses d'oxalate d'uranyle. Le rendement quantique a été trouvé égal à 0,44 à 20°, pour la longueur d'onde 3.660 angstroms, dans le cas d'une solution de ferrocyanure M/2 maintenue au pH 9,9. Il n'apparaît pas que le rendement quantique dépende de façon importante du pH, de la température ni de la concentration du ferrocyanure.

Séance du 12 janvier 1955

GRILLOT, Edmond. — **Luminophores à émission infrarouge.**

A l'encontre des substances minérales cristallines à émission visible, celles à émission infra-rouge ne sont pratiquement étudiées que depuis quelques années. Actuellement, les recherches se développent dans deux directions principales, apportant l'une comme l'autre une contribution à la chimie physique du corps solide.

1. *Luminescence du protoxyde de cuivre.* — LACHKAREV et ses collaborateurs, qui ont signalé en 1946 la luminescence infra-rouge de Cu_2O, en ont précisé récemment les propriétés. Le maximum d'émission a lieu pour 0,96 μ (à 20° C) ; son rendement quantique, à peu près indépendant de la longueur d'onde excitatrice, est une fonction décroissante de la température ; il croît, d'autre part, avec l'excès stoechiométrique d'oxygène.

C'est précisément sur Cu_2O que GROSS et ses collaborateurs ont apporté en 1951 la preuve expérimentale de l'existence de l'exciton, système quasi-hydrogénoïde constitué par un électron lié à un trou positif. Ayant constaté que l'intensité de luminescence de Cu_2O n'est aucunement modifiée par d'intenses champs électriques, LACHKAREV propose d'envisager un mécanisme excitonique de l'émission.

Un schéma est proposé, qui précise l'idée de cet auteur. Les excitons y seraient les agents de transfert de l'énergie, du réseau jusqu'aux défauts de réseau. L'anomalie que présente l'émission du point de vue de son temps de relaxation devient plus facilement explicable.

2. *Luminescence du sulfure de cadmium et de ses homologues.* — Une émission infra-rouge de SCd est depuis longtemps considérée comme probable. Grâce à une nouvelle méthode de préparation, j'ai constaté, en 1950, que SCd(Ag) présente une vive luminescence rouge ; il émet cependant plus de deux fois plus d'énergie dans l'infra-rouge que dans le visible. Sa répartition énergétique spectrale, étudiée en fonction de la teneur en Ag et de la température de calcination, était la première publiée sur un luminophore infra-rouge.

SCd(Cu) a été ensuite étudié, en collaboration avec GUINTINI F. - Un maximum d'émission à 1,02 μ a d'abord été indiqué. Par la suite, en variant la concentration de cuivre, deux maxima distincts correspondant à deux sortes de centres luminogènes Cu ont été mis en évidence. L'analogie avec le SZn peut être étendue à SeCd et aux sulfures mixtes SCd-SHg, comme il apparaît en examinant les courbes publiées par GARLICK et DUMBLETON.

La comparaison des trois sortes de centres luminogènes (Ag, Cu n° 1 et Cu n° 2) dans SCd et SZn montre que l'écart éner-

gétique entre la bande de valence et le niveau d'un centre donné est caractéristique de la nature de ce dernier. Ce résultat semble permettre de rejeter définitivement la théorie de l'atome luminogène interstitiel.

BIBLIOGRAPHIE

Lachkarev et al. — *Dokl. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1946, **54**, 125 et 1954, **97**, 1007.

Gross et al. — *Dokl. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1952, **84**, 261 et 1952, **86**, 471 ; 1953, **90**, 745 ; 1954, **97**, 57 et 221 ; 1954, **99**, 231.

Hayashi et Katsuki. — *J. Phys. Soc. Japon*, 1952, **7**, 599.

Nikitine et al. — *Journal de Physique et Radium*, 1954, **15**, 189.

Tolstoi et Thatchouck. — *Dokl. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1954, **95**, 65.

Grillot. — *Comptes rendus*, 1950, **230**, 1159 et 1280 ; *J. Chim. phys.*, 1951, **48**, 115.

Grillot et Guintini. — *Comptes rendus*, 1953, **236**, 802 et 1954, **239**, 418.

Garlick et Dumbleton. — *Proceedings phys. Soc. B*, 1954, **67**, 442.

Curie M. et Curie D. — « Questions actuelles de luminescence cristalline », *Cahiers de Physique* (sous presse).

Gougerot Louis et Alfieri R. — **L'impédance du fer passif dans l'acide nitrique.**

On connaît les analogies profondes entre certaines propriétés du fer passif dans l'acide nitrique (« nerf artificiel » de Lillie) et celles du nerf, sur lesquelles a insisté de nouveau le Professeur Bonhoeffer dans la conférence qu'il a donnée ici-même le 7 avril 1954.

Le but de ce travail est de montrer que ces analogies se poursuivent dans le domaine de l'impédance. Les expériences ont été faites sur de la corde à piano de 1,6 mm de diamètre, tenant 0,7 % en carbone, plongée dans de l'acide nitrique fumant dilué de moitié par de l'eau distillée.

Trois ordres de propriétés ont été étudiés :

1. *Lieu d'impédance au repos en fonction de la fréquence.* — L'impédance est mesurée par un pont de Wheatstone.

Nous avons pratiquement toujours vu l'alignement presque parfait le long d'une droite des points d'admittance corrigée et n'avons jamais trouvé (dans nos conditions expérimentales) de déviations par rapport au schéma : capacité à angle de pertes constant, résistance pure en parallèle.

2. *Variations de l'impédance sous l'influence d'un courant continu surimposé.* — Le montage est symétrique et l'impédance mesurée par la « méthode du cercle pointé » (*).

Nous avons constaté, en plus d'une importante variation de la résistance parallèle de l'ordre de grandeur de celle que faisait prévoir la caractéristique intensité-tension en courant continu (non linéaire), une *variation beaucoup plus faible de la capacité* (augmentation en fer cathode, diminution en fer anode approximativement linéaire en fonction de *densités de courant faibles*), variation qui, à notre connaissance, n'a jamais été décelée sur le nerf.

3. *Variations de l'impédance lors de l'excitation et relations temporelles avec les variations du potentiel d'action.* — L'excitation est produite par la décharge d'un condensateur et l'impédance mesurée par la « méthode du cercle pointé ».

Nous avons noté que la variation d'impédance se faisait en trois phases :

a) chute brutale et quasi instantanée à une valeur pratiquement nulle correspondant au plateau du potentiel d'action (destruction complète de la couche d'oxydes passivante) ;

b) remontée rapide de l'impédance selon un arc de cercle : variation de la seule composante résistive du schéma capacité-résistance en parallèle (reconstitution de la couche d'oxydes passivante avec une épaisseur constante) ;

c) remontée très lente de l'impédance selon une droite vers sa valeur de repos : variation proportionnelle des deux composantes, résistive et négative, correspondant à l' « ofter potential » et à la majeure partie de la période réfractoire (augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes passivante).

La figure 1 illustre la deuxième phase (trait interrompu tous les deux tiers de seconde pour donner une idée du cours temporel du phénomène).

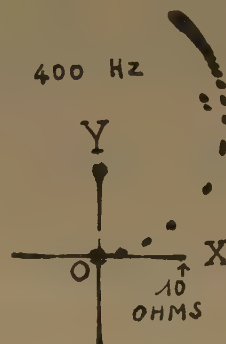


Fig. 1

La figure 2 précise les relations temporelles entre les variations du module de l'impédance et les variations du potentiel d'action

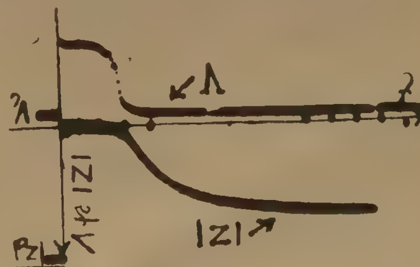


Fig. 2.

(*) Gougerot L., *J. de Radiol. et Electrol.*, 1951, **32**, 57.

Séance du 26 janvier 1955

Maronny G. et Valensi G. — **Potentiels relatifs d'électrodes par rapport à l'électrode à calomel saturée.**

Les déterminations de Chateau et Pouradier (séance du 10 novembre 1954) ont été étendues aux conditions d'utilisation pratique, où une tension de jonction saline s'ajoute au potentiel de l'électrode de référence à calomel saturée. La notion de coefficient comparatif d'activité ionique (Valensi G., *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 84) est tout d'abord rappelée : le choix

de KCl comme électrolyte de comparaison, qui revient à poser $\gamma_K = \gamma_{Cl}$ dans tout milieu, hypothèse de MAC-INNES admise par les auteurs précités, donne un sens expérimental à la fois au potentiel de chacune des électrodes (par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène) et à la tension de jonction des cellules à deux compartiments. La valeur $e^{25}_{\text{cal. sat.}} = 0{,}2406$ volts est ainsi confirmée. La supputation graphique de la tension de jonction qui s'y ajoute, indique, en admettant les hypothèses d'HENDERSON, que les contributions des ions K^+ et Cl^+ provenant de l'électrode à calomel, prédominent, malgré leurs mobilités voisines, sur celles des ions de l'électrolyte X de l'électrode examinée, tout au moins jusqu'à une molarité propre de l'ordre de quelques dizièmes et quand un ion rapide (H^+ ou OH^-) n'est pas trop abondant. Une détermination réellement quantitative est cependant possible dans trois cas : *a*) X est une solution sous-saturée de KCl ; *b*) X est une solution quelconque de force ionique inférieure à quelques centièmes, dilutions auxquelles, à force ionique égale, tous les coefficients d'activité ioniques coïncident pratiquement avec $\gamma_{\pm \text{KCl}}$, valeur moyenne correspondant à un diamètre d'approche de 4 A° (BATES) ; *c*) X est une solution se prêtant à la mesure de $\gamma_{\pm \text{KCl}}$ au moyen d'une cellule sans transport à électrodes de chlorure d'argent et d'amalgame de potassium.

Il est ainsi constaté empiriquement que le potentiel de l'électrode à calomel saturée, jonction comprise, est sensiblement celui qui se manifesterait avec une jonction à une solution sous-saturée de KCl ayant la même conductivité que X, ce dont il est proposé une justification intuitive au moyen d'une représentation plausible de la couche de diffusion. Un recoupement est fourni en représentant en fonction de la force ionique I l'expression :

$$- e_{.} + e^{\circ}_{i} + (0{,}059155/z_i) \log m_i - 0{,}0301 \sqrt{I} - e_{\text{cal.}}$$

(e = tension totale de la cellule opposant une électrode à ion i à l'électrode à calomel saturée ; z_i, électrovalence de l'ion i ; m_i, sa molalité ; $e_{\text{cal.}}$ potentiel de l'électrode à calomel saturée jonction comprise, évaluée selon plus haut). En accord avec la formule d'HUCKEL, on obtient ainsi des lignes droites passant par l'origine à $\pm$ 0,0001 volt près, sauf quand le milieu est trop acide.

Pour conclure, une valeur unique ne saurait exprimer le potentiel de l'électrode de référence, jonction comprise ; ce potentiel doit être rattaché, dans chaque cas particulier, à une mesure de la conductivité du milieu adossé. Ainsi s'explique la diversité des valeurs fixes précédemment proposées.

CHÉDIN J. — **Phénomènes de pénétration des molécules : « actives » dans les fibresde cellulose ; équilibres de fixation ; mercerisation.**

L'exposé a été relatif à l'action sur les fibres cellulosiques de solutions aqueuses mercerisantes (acide nitrique, soude). La méthode utilisée consiste à ajouter dans ces solutions un tiers-corps (aux fins de disposer d'une équation supplémentaire dans les calculs), ce tiers-corps étant introduit de façon à ne pas faire varier la tension partielle de vapeur d'eau de la solution nitrique ou sodique utilisée.

Les conclusions générales tirées de ce travail sont que l'action de ces solutions est liée aux hydrates de l'acide nitrique ou de la soude qu'elles contiennent. Ajouter un peu de cellulose dans ces solutions revient à y ajouter un peu d'eau (les groupes -OH « accessibles » de la cellulose utilisée). Il s'ensuit un déplacement des équilibres des hydrates selon une réaction du type :



$$X.\ i\ H_2O + \text{Cell} - OH \leftrightarrows \left(X \begin{matrix} (i-1)\ H_2O \\ HO - \text{cell} \end{matrix} \right) + H_2O$$

X étant NaOH, KOH ou NO_3H.

On peut ainsi déterminer pour chaque concentration la composition de la soude fixée (ou de l'acide nitrique) et le nombre de molécules de X (hydratées éventuellement) par maillon élémentaire C_6 de la cellulose.

Une discussion critique a été faite de l' « accessibilité » des fibres.

On continue à travailler dans le cadre de cette hypothèse et par cette méthode, qui est d'une application générale, aux interactions hauts polymères-plastifiants.

Séance du 9 février 1955

RAMSEY Norman F. — **Interactions nucléaires dans les molécules (expériences de jets moléculaires).**

Des expériences très précises de résonance magnétique dans les jets moléculaires ont été réalisées par la méthode des champs séparés sur des molécules d'hydrogène et de deutérium. Le spectre de résonance a été observé dans des champs magnétiques faibles, moyens ou intenses et on a trouvé un hamiltonien en complet accord avec toutes les données expérimentales.

L'analyse des résultats expérimentaux permet d'obtenir des renseignements nucléaires et moléculaires. On a mesuré le champ magnétique produit par la rotation de la molécule à l'endroit du noyau. La valeur trouvée pour le tenseur d'interaction entre les deux protons de la molécule s'accorde avec celle calculée à partir des moments magnétiques nucléaires.

L'expérience a permis d'évaluer de combien la molécule diminue le champ magnétique agissant sur le noyau (« magnetic shielding constant »).

Le moment magnétique de rotation moléculaire a été mesuré à la fois dans le premier et le deuxième états de rotation ; on trouve que ce moment est à peu près, mais pas exactement, proportionnel au nombre quantique de rotation. Le terme de haute fréquence de la susceptibilité diamagnétique moléculaire a été mesuré. Il a été observé que la susceptibilité diamagnétique dépendait de l'orientation moléculaire ; on en a déduit le moment quadripolaire de la distribution des électrons dans la molécule.

Tous les seconds moments principaux de la distribution électronique de la molécule ont été déterminés empiriquement.

Le moment quadripolaire du deuton a été mesuré avec une précision accrue.

LA VITESSE DE DISSOLUTION DU TITANE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE

par T. G. OWE BERG
Avesta (Suède)

Manuscrit reçu le 16-9-54

SOMMAIRE

On a mesuré la vitesse de dissolution du titane dans l'acide phosphorique de concentration comprise entre 6 N et 28 N à 40, 50 et 60° C. Elle est proportionnelle à la normalité de l'acide. L'énergie d'activation est égale à 15,67 kcal/mol.

1. Introduction.

La vitesse de dissolution du titane dans l'acide phosphorique a été mesurée par Golden, Lane et Acherman (1) à 35°. Nous avons utilisé ces mesures pour calculer le degré de dissociation de l'acide phosphorique (2). En particulier, l'augmentation subite de la vitesse de dissolution du titane pour une solution contenant environ 30 % en poids de H_3PO_4 a été expliquée en admettant que la limite de dissociation complète de H_3PO_4 correspond à douze molécules de H_2O (31,2 % de H_3PO_4 pur).

La technique expérimentale employée par Golden Lane et Acherman consiste à déterminer la diminution de poids de l'éprouvette après un temps d'immersion assez grand en prenant comme vitesse de dissolution la vitesse moyenne pendant six jours. Or, afin que l'on puisse attribuer à cette vitesse moyenne une signification au sens cinétique, il faut que la vitesse de dissolution réelle reste constante pendant la durée de l'expérience. Comme ces auteurs n'ont pas vérifié que cette condition est satisfaite, nous avons repris les mesures par une technique permettant de suivre les variations de la vitesse de dissolution en fonction du temps d'immersion. Nous avons également étudié, à l'aide de ces mesures, la variation de la vitesse de dissolution avec la température.

2. Technique expérimentale.

Les éprouvettes ont été découpées dans une tôle de titane A 75 de pureté commerciale. La tôle avait été laminée à chaud à environ 1,5 mm d'épaisseur, chauffée à 700° et refroidie lentement. Pour éliminer la couche superficielle riche en azote et en oxygène, on a poli la surface en enlevant environ 0,1 mm d'épaisseur. L'éprouvette n'a pas été décapée avant d'être plongée dans la solution d'essai, mais a été immergée directement après polissage.

Les éprouvettes mesuraient environ 1,3 × 10 × 30 mm, ce qui correspond à une surface totale de 7 cm². Près de l'une des extrémités de l'éprouvette, un trou permettait d'introduire un fil de Saran servant à la suspendre dans le bain.

Le récipient d'expérience était muni d'un agitateur (hélice de verre), introduit par un rodage de 120 mm de longueur, pratiqué dans le bouchon émeri, et de deux ajutages latéraux, l'un pour l'introduction de l'éprouvette et le passage d'un courant d'azote et l'autre pour effectuer les prélèvements. Le flacon était immergé dans un bain-marie thermostaté. Dans toutes les expériences, la solution était fortement agitée.

A intervalles réguliers, on prélevait à la pipette des échantillons et on effectuait un dosage colorimétrique du titane au moyen d'eau oxygénée. Le coefficient d'absorption dépend de la concentration de l'acide phosphorique dans la cuve. Pour cette raison, il est nécessaire d'étalonner l'appareil pour des concentrations différentes de H_3PO_4 et il faut tenir compte de la concentration réelle de H_3PO_4 dans la cuvette. La figure 1 montre l'étalonnage pour une longueur d'onde de 400 mμ en fonction de la concentration de H_3PO_4. On a essayé de maintenir la concentration de H_3PO_4 entre 2 N et 8 N, domaine où le coefficient d'absorption varie peu avec la concentration de H_3PO_4.

La vitesse de dissolution était déterminée au moyen de la courbe représentant la quantité de métal dissous en fonction du temps d'immersion ou courbe de dissolution.

Les solutions étaient obtenues en diluant par de l'eau distillée l'acide phosphorique du commerce de densité 1,70. Le mélange était porté à l'ébullition pour éliminer l'oxygène dissous. Pendant le refroidissement et pendant toute l'expérience, on faisait passer de l'azote purifié dans la solution. Le volume de la solution était d'environ 2 litres par expérience. La concentration était déterminée par titrage à la température ambiante.

3. Résultats expérimentaux.

Les figures 2 et 3 donnent les courbes de dissolution à 60°. Aux concentrations élevées, la courbe de dissolution est une droite à l'origine. Aux faibles concentrations, ce n'est plus une droite et la vitesse

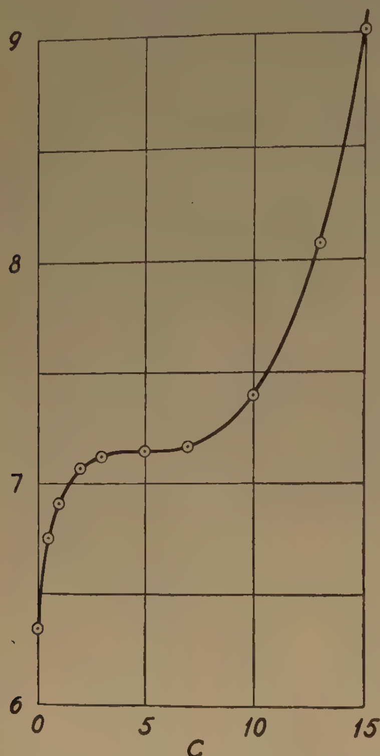


Fig. 1. — Coefficient d'absorption en fonction de la normalité c de l'acide phosphorique dans la cuve.

de dissolution diminue lorsque le temps d'immersion croît, tendant vers une limite où le titane devient passif. Le passage d'un type de courbe à l'autre se fait à toutes les températures pour une concentration de H_3PO_4 égale à 10 N environ, soit douze molécules d'eau par molécule H_3PO_4. A 40°, nous avons obtenu des courbes de dissolution plus complexes, comme le montre la figure 4, bien qu'elles soient du même type général que celles que l'on obtient à 60°.

Nous avons pris la pente de la partie linéaire de la courbe comme valeur de la vitesse de dissolution.

La figure 5 montre les vitesses de dissolution à 40, 50 et 60° en fonction de la normalité c de l'acide. Bien que les données indiquent une faible courbure, nous les avons représentées par des droites :

$$v = k\ c$$

Les valeurs de la constante k sont portées dans le tableau I.

Tableau I

°C	1.000/T	$\ln \sqrt{T}$	k	$\ln \frac{k}{\sqrt{T}}$
40	3,1933	2,8734	0,00315	— 8,6338
50	3,0944	2,8891	0,00722	— 7,8200
60	3,0016	2,9044	0,0158	— 7,0522

Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons porté $\ln \frac{k}{\sqrt{T}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sur la figure 6. La pente de la droite donne la valeur :

$$E = 15{,}67 \text{ kcal/mol.}$$

pour l'énergie d'activation.

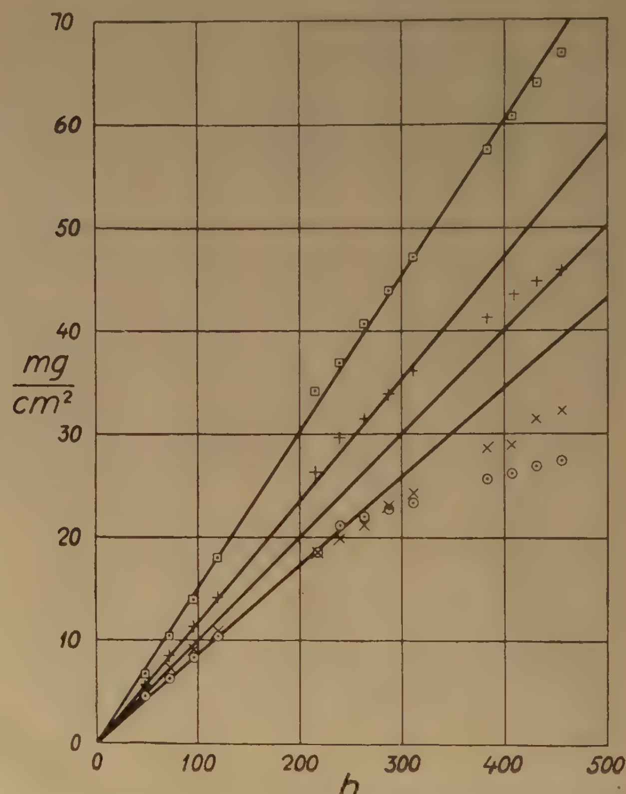


Fig. 2. — Courbes de dissolution à 60° aux normalités 6 (·), 7 (×), 8 (+) et 10 (⊡).

4. Conclusions.

Les faibles vitesses de dissolution du titane pour de faibles concentrations d'acide phosphorique obser-

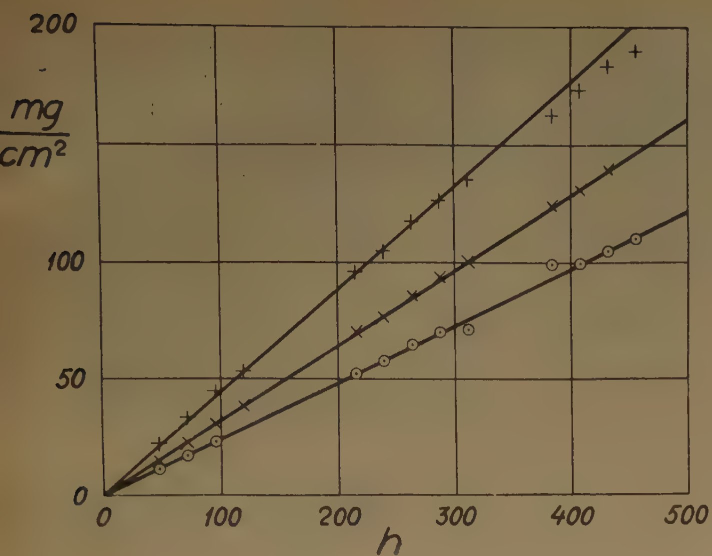


Fig. 3. — Courbes de dissolution à 60° aux normalités 15 (⊙), 20 (×) et 28 (+).

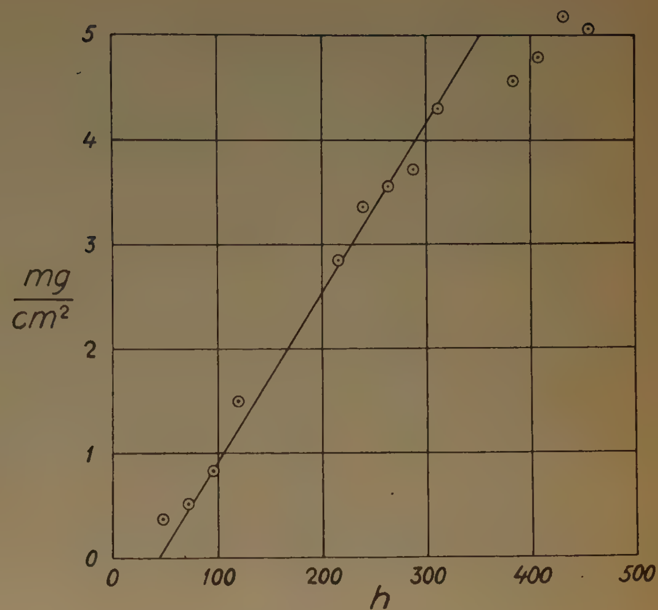
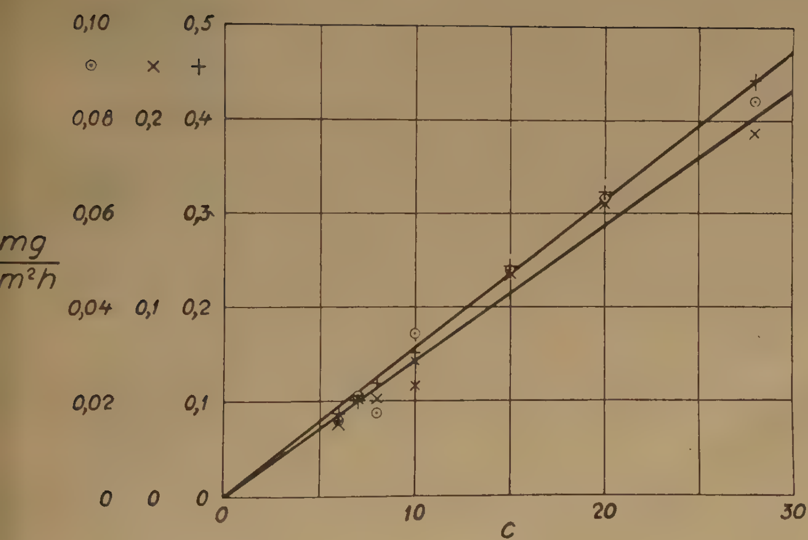


Fig. 4. — Courbe de dissolution à 40°, 6 N.



g. 5. — Vitesses de dissolution à 40° (⊙), 50° (×) et 60° (+) en fonction de la normalité de l'acide. Les courbes à 40° et à 60° coïncident sur la figure.

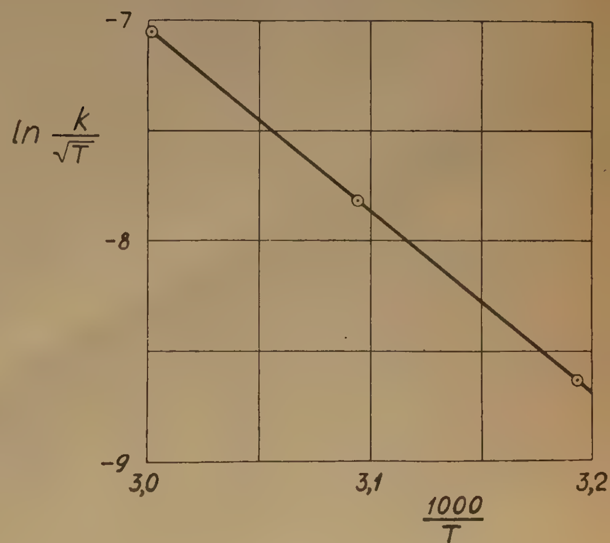


Fig. 6. — $\ln \frac{k}{\sqrt{T}} = f(1/T)$.

vées par Golden, Lane et Acherman [1] s'expliquent par les courbes de dissolution (figures 2, 3 et 4), la vitesse moyenne étant plus petite que la vitesse maximum. Il s'ensuit que la représentation de ces données, que nous avons proposée dans un mémoire précédent [2], n'a aucune signification réelle.

Cependant, les conclusions tirées de ces données concernant la limite de dissociation complète [2] sont encore valables. En effet, dans l'acide phosphorique complètement dissocié, la vitesse de dissolution décroît au cours de l'expérience et tend vers la passivité. Ce phénomène est plus apparent dans la représentation donnée par Golden, Lane et Acherman que dans nos expériences. Mais ces auteurs ayant fait passer un courant d'air dans la solution pendant l'essai, la présence d'oxygène peut avoir contribué à la passivation de l'éprouvette. Apparemment, le phénomène de passivation est limité par l'action des molécules H_3PO_4 imparfaitement dissociées, en particulier par la présence des radicaux $H_2PO^-_4$.

Quant au processus qui contrôle la dissolution, les données sont insuffisantes pour permettre une conclusion précise. Il semble probable, cependant, que ce processus consiste en l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé par une réaction avec l'acide, comme nous l'avons trouvé pour la dissolution du nickel et des alliages fer-chrome dans l'acide nitrique (à paraître) et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique [3].

Ce travail a été fait dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé à publier ce mémoire. Je tiens à remercier Mlle Mona Hellberg pour m'avoir fait les expériences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Golden L. B., Lane I. R. et Acherman W. L. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1930.
(2) Owe Berg T. G. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1954, **275**, 283
(3) Owe Berg T. G. — *J. chim. phys.*, 1954, **51**, 141.

EFFET DES ULTRA-SONS SUR LES SOLUTIONS PYRIDIQUES DE MACROMOLÉCULES (*)

par Pierre RENAUD
Laboratoire de Chimie C de la Sorbonne

Manuscrit reçu le 12-1-55

SOMMAIRE

Cet article se divise en deux parties. La première traite sommairement de la transformation des mélanges pyridine-eau. La seconde partie est consacrée aux effets dépolymérisants : des solutions pyridiques de polyméthacrylate de méthyle soumises à l'action simultanée d'un champ ultra-sonore et d'un champ électrique accusent une dégradation de la macromolécule, que le champ ultra-sonore est incapable de produire seul. Cette recherche sera poursuivie à l'aide d'un générateur d'U.S. plus puissant, afin de déterminer l'équivalent mécanique de l'énergie électrique.

I. TRANSFORMATION DE LA PYRIDINE

1. Ultrasonnation d'hétérocycles azotés en présence d'eau.

En cherchant à expliquer l'action thérapeutique des U.S. du meilleur rendement signalée au Congrès d'Erlangen ([29]), j'ai considéré les guérisons de l'asthme par Denier comme les plus intéressantes. J'ai donc cherché si les U. S. exerçaient un effet chimique sur l'histamine. Une solution aqueuse diluée à 5 % a été ultrasonnée 1 heure à 25 W/10 cm³. Son activité physiologique sur l'intestin de lapin n'a révélé aucune altération ([71]).

Pendant cet essai, j'ai cherché si les U.S. pouvaient altérer les solutions d'autres composés hétérocycliques. La pipérazine est restée insensible, mais la pipéridine (toxique du cœur) a fini par jaunir lentement, peut-être après une oxydation en pyridine. Des émulsions de quinoléine finissent par goudronner en devenant noires. La pyridine ne subit aucune altération si elle est pure, mais mélangée à de l'eau, par exemple à volumes égaux, elle brunit aussi vite que les solutions de IK. Il se développe une odeur caractéristique de carbylamine.

Après évaporation à sec, on trouve un résidu charbonneux noir d'environ un dixième de millimètre cube, pour 10 centimètres cube de P*y* et 10 centimètres cube de H_2O traités 12 heures à 20 watts. L'analyse quantitative et surtout qualitative ou fonctionnelle de ce résidu est donc impossible.

Au fur et à mesure que le liquide brunit et s'enrichit en suspension, on voit se dégager à sa surface des bulles, qui doivent être des bulles d'hydrogène conformément au schéma de calcination du benzène que donne Rummel ([78]) et qui représente les effets de la décharge électrique sur les hydrocarbures. Cet auteur (p. 181) écrit : « Le départ d'hydrogène permet la formation de nouvelles liaisons entre carbones appartenant à des molécules différentes, qui se polymérisent et charbonnent facilement par perte d'hydrogène et par enrichissement en carbone ».

Cette condensation est analogue à la polymérisation des carbylamines (Grignard, XIII, p. 807), en produits brunâtres décomposables par les acides. J'ai vérifié qu'effectivement ClH concentré décolore le produit brunâtre d'une longue ultrasonnation de la pyridine.

La formation de carbylamine prouve cependant que l'hétérocycle subit une coupure entre les carbones α et β de la formule de Koerner et Dewar, formule dont Tchitchibabine (Grignard, XX, p. 83) déclare qu'elle est « absolument conforme à toutes les réactions de synthèse et de scission du noyau pyridique ».

La quinoléine développe d'ailleurs la même odeur de carbylamine.

Nota. — Les U.S. de 3 mégacycles sont aussi inefficaces sur les hétérocycles que sur l'iodure de potassium.

(*) Cet article constitue le neuvième et dernier chapitre de ma thèse sur les effets chimiques des ultra-sons. Les premiers chapitres contiennent la description de l'appareillage et une étude générale de la cavitation (première partie). La deuxième partie traite des systèmes homogènes, la troisième des systèmes hétérogènes liquide-solide, la quatrième des systèmes hétérogènes liquide-gaz : chapitres 8 et 9.

Recherche de la cause de la transformation. — Trois hypothèses seront examinées successivement ; une ozonolyse, l'intervention des radicaux libres OH, enfin une action directe des étincelles, cette dernière sera retenue comme la plus vraisemblable.

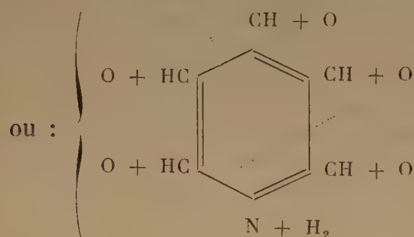
2. Hypothèse d'une ozonolyse.

A. et R. Kling [46] ont montré par décoloration de la fluorescéine que l'ultrasonnation de l'eau (ou de solutions aqueuses) aérées produit de l'ozone. D'autre part, Prudhomme et Grabar ont montré que les émulsions C_6H_6-H_2O brunissent après coupure des doubles liaisons benzéniques, que l'on peut attribuer à une ozonolyse. Cependant, si l'on envoie de l'ozone dans une solution de *Py*, celle-ci reste incolore, conformément à l'étude de l'ozonolyse faite par Wybaut. Ce dernier a trouvé que O_3 seul coupe C_5H_5N en trois molécules incolores : une de formamide et deux de glyoxal, selon le schéma :

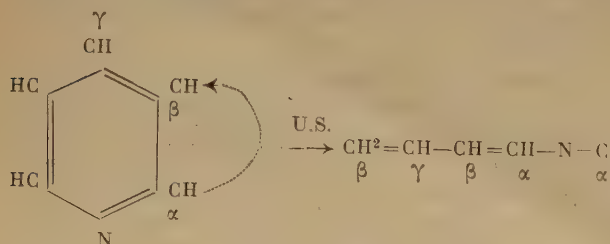


$$C_5H_5N + H_2O + 4\ O_3 \rightarrow 2\ CHO - CHO + HCONH_2 + 4\ O_2$$

ou :



Au contraire, sous l'effet des U.S., la coupure se produit entre les carbones α et β reliés par une double liaison qui reste non saturée, alors que l'ozonolyse sature ces liaisons :



3. Hypothèse d'une intervention des radicaux libres OH.

La nécessité de l'eau conduit à admettre, avec Prudhomme et Grabar, que les radicaux OH constituent un maillon d'une chaîne de réactions conduisant à l'altération de la pyridine. Rummel (p. 164) signale que la dissociation de H_2O, sous l'influence de l'étincelle électrique, fait apparaître ces radicaux libres, dont la présence a été vérifiée par le spectrographe de masse et dans le visible. La formation des radicaux est favorisée par la présence d'oxygène suivant la réaction :

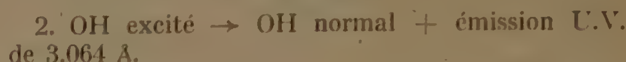


$$2\ H_2O + O_2 \rightarrow 4\ OH$$

Des mesures spectrographiques ont montré à Bonhoeffer et à Pearson [15] une relation linéaire entre l'intensité du courant de la décharge et l'intensité de l'émission spectrale. Ils en ont déduit que :



1. $H^2O \rightarrow H + OH$ excité ;



2. OH excité → OH normal + émission U.V. de 3.064 Å.

La durée de vie des radicaux serait inférieure à 4 millisecondes. Même si ces radicaux interviennent dans l'ultrasonnation comme conséquence des décharges, on peut rechercher si les dégradations de la pyridine ou des macromolécules ne sont paspossibles en l'absence de H^2O, donc de OH. Je le montrerai ultérieurement. Donc la recherche d'autres causes va être entreprise et elle se révélera fructueuse.

4. Action directe des micro-étincelles.

1. J'ai signalé [71] que les produits brunâtres d'ultrasonnation de *Py* pouvaient s'obtenir plus simplement en recourant à la méthode d'électrolyse par étincelles de Jolibois, utilisée par de Becco et reprise en 1951 par Barret. Sans même redresser la haute tension par un kénotron, j'ai fait éclater dans l'air une étincelle au-dessus de la solution (vers 2.000 volts). Le brunissement rapide de la solution prouve que les étincelles suffisent à produire sensiblement la même transformation que les U.S. : dégradation puis polymérisation, mais avec un meilleur rendement.

2. Les dépolymérisations électromécaniques m'ont fait observer que la pyridine brunit sous la seule influence du champ électrique. Elle brunit encore lorsque le champ U.S. ajoute son action, permettant à des étincelles d'éclater à l'intérieur des bulles de cavitation.

Dans une certaine mesure, on peut donc dire que l'action des U.S. se ramène à la chimie des décharges électriques, c'est-à-dire à la *Hochspannungsentladungschemie* de Rummel [78], qui a été fondée en 1899 par Berthelot [9], lorsqu'il étudia les effets de l'effluve en atmosphère d'azote. Dans ces conditions, la pyridine se transforme en polyamines, au lieu de subir une pyrogénation qui conduit à une calcination,

par enrichissement en carbone corrélatif d'un appauvrissement en hydrogène.

Rummel donne un schéma de pyrogénation du cyclohexane dont l'extension à la pyridine donne du dipyridyle, dans un premier stade de transformation.

II. DÉPOLYMÉRISATION ULTRA-SONORE DES MACROMOLÉCULES

5. La dépolymérisation ultrasonore.

Cette transformation peut être attribuée à trois causes de nature différente :

1. action cisaillante d'entrechocs ; j'y rattache l'hypothèse de Dognon sur la résonance, elle est traitée au quatrième alinéa en fin de ce paragraphe ;
2. thermique ;
3. électrique.

1. *Dépolymérisation mécanique.* — Elle intervient évidemment lorsque, au lieu des U.S., on emploie un broyeur à boules. Ainsi, Fabel [32] a dépolymérisé des solutions acétoniques de nitrocellulose.

Schmid, d'autre part, a dépolymérisé sous la seule influence d'U.S. puissants des solutions de polystyrolène (dans le toluène), d'acétate de polyvinyle, et de nitrocellulose. Toutes les solutions toluéniques de polystyrolène dans le toluène abaissent leur poids moléculaire jusqu'à la valeur limite 30.000. Il explique la réaction par des entrechocs brisants entre les molécules, en se basant sur un calcul des énergies de liaison qui sont calculées d'après les données du spectre d'absorption infra-rouge.

Le raisonnement de Schmid est sujet à deux critiques : une première est relative au mécanisme de la réaction qui se déduit de l'équation cinétique donnée par l'expérience. La discussion, qui sera faite au paragraphe 59, exclut des entrechocs pour les réactions monomoléculaires, dont il donne lui-même la formule (Bergman, p. 578). En admettant que la réaction soit la conséquence d'entrechocs, il ne semble pas d'autre part, que la puissance de 5 watts/cm² qu'il a utilisée soit suffisante pour rompre les liaisons envisagées.

En effet, en raisonnant avec la puissance 2,5 fois plus faible de 2 W/cm², on conclut à une puissance U.S. 100 fois trop faible, comme le montre le calcul ci-dessous.

Une macromolécule de P.M. 30.000 contient environ 2.000 atomes de carbone, reliés en zig-zag et occupant une longueur totale de 5.000 Å = 0,5 μ, soit le douzième d'un diamètre de bulle égal à 6 μ. Une pression de radiation de 2 watts/cm² vaut $2{,}45.10^6$ dynes/cm², soit 0,0245 dyne/μ². Donc pour un carré de côté 0,50 μ, la pression U.S. tombe à 0,0061 dyne.

Or, la macromolécule occupe en réalité la surface d'un rectangle de superficie 5.000. 2,5 Å² = 12,5. 10^{-6} μ². La pression exercée sur cette surface est de 0,307 micro-dyne. Elle est donc 100 fois trop faible pour rompre les liaisons entre carbones.

Ce calcul corrobore les arguments que je tire de l'étude cinétique de la dépolymérisation du plexiglas, au chapitre III de la première partie et au § 10 du chapitre IX.

2. *Dépolymérisation thermique.* — Elle joue manifestement un rôle dans des solutions pyridiques de nitrocellulose (cotons-poudres CP_1 et CP_2), qui jaunissent et perdent leur viscosité par un chauffage prolongé à diverses températures ou par une dizaine d'heures d'ultrasonnation à 35°, comme je l'ai expérimenté.

3. *Dépolymérisation par cavitation.* — En vue d'éprouver la théorie de Schmid, Prudhomme [63] a dépolymérisé des solutions aqueuses à 1 % de carboxyméthylcellulose. Il a constaté que la présence d'un gaz était nécessaire pour abaisser la viscosité : l'air, l'azote ou l'argon qui sont chimiquement actifs.

CO_2 joue un rôle qui n'est pas totalement inhibiteur, ce qui est déjà un peu anormal. Mais l'inhibition n'existe pas avec l'hydrogène ou des traces d'éther ; ce qui différencie cette réaction de l'oxydation de IK. L'explication de cette anomalie est difficile si l'on adopte la thèse du rôle électromoteur d'un gaz satisfaisant à certaines conditions thermodynamiques, telles que faible solubilité et faible compressibilité. L'hydrogène peut convenir et l'éther n'est employé qu'à l'état de traces. Si ces deux derniers gaz sont susceptibles de permettre la naissance d'une fonction électromotrice due à un autre gaz, il n'y a pas de raison pour qu'ils empêchent l'éclatement d'étincelles. En effet, en utilisant une solution pyridique de polyméthacrylate de méthyle contenant 10 % d'oxyde de butyle, je dépolymérise rapidement cette solution sous l'effet des U.S. et d'un champ électrique imposé.

4. *Thèse de la rupture par résonance.* — Cette thèse n'est esquissée actuellement que par Dognon (p. 110). « C'est dans le caractère particulier des ondes de choc résultant de la vibration des bulles qu'il faut chercher leur efficacité et leur aptitude à briser des éléments plus petits que ne le peut la vibration primaire ».

Mes expériences montrent que l'éclatement de bulles au sein d'un liquide engendre des U.S. de

fréquence élevée : 250 Kc/s. Il n'est donc pas impossible que la production de bulles par des U.S. engendre d'autres U.S. de fréquence plus élevée, c'est-à-dire que les bulles de cavitation, et principalement de la cavitation « dure » de 20 Kc/s, créent des harmoniques élevés de la vibration fondamentale. C'est ainsi que l'extraction du millième harmonique d'une fondamentale de 1 Mc/s donnerait des λ de l'ordre du μ susceptibles de rompre des bactéries par résonance. La rupture de macromolécules par ce mécanisme semble peu probable, néanmoins la valeur asymptotique du P.M. 30.000 est curieuse quoique ma méthode électro-mécanique laisse espérer son abaissement.

En faveur de la théorie de Dognon, je signale cependant la curieuse coïncidence de ce P.M. 30.000 avec le poids limite de structures ultimes (irréductibles à un certain degré) de certains virus de la mosaïque du tabac.

Si la rupture par résonance se produit effectivement on doit parvenir à modifier la longueur des tronçons ultimes par abaissement des λ secondaires en changeant la brutalité du choc, qui est plutôt un coup de bélier, soit en réglant la dose d'un gaz « amollisseur » dissous, soit en changeant le λ primaire ou la puissance des U.S.

6. Essais de dépolymérisation avec des U.S. de faible puissance.

Action combinée des U.S. et d'un champ électrique

1. *Essais sur un chlorure de polyvinyle.* — Afin d'augmenter le rendement du liquide ultrasonné en micro-étincelles dépolymérisantes, j'avais utilisé une solution pyridique d'un corps susceptible de s'électriser fortement par frottement ; à l'état solide comme Darmois et Marais le signalaient dans une publication récente. J'ai employé une solution pyridique d' « Ekavyl » Kuhlmann. La viscosité d'une telle solution à 2 % ne diminue pas lors d'une ultrasonnation d'une heure.

Pour aider la formation d'étincelles dans les cavités qui ne pouvaient contenir que de la vapeur de pyridine, j'ai ajouté aux U.S. l'action d'un champ électrique E continu ou alternatif de 1.600 volts/cm.

Sous l'effet combiné des champs (U.S. et E), la solution jaunit puis brunit, sans que cependant la viscosité diminue ; la macromolécule ne se dépolymérise donc pas. Le solvant (pyridine pure) soumis à ce traitement combiné jaunit peu à peu, comme si la pyridine était ultrasonnée en présence d'eau. Cela revient à dire que le champ électrique remplace H_2O ; tout semble se passer comme si le champ électrique jouait le rôle électromoteur de l'air dissous dans H_2O et dans les mélanges H_2O -*Py* (cavitation de gaz).

2. *Autres macromolécules.* — En dehors du polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) qui a été traité avec succès, j'ai essayé de dépolymériser le polystyrolène en solution toluénique ou pyridique, afin de retrouver les résultats de Schmid qui a pu le dégrader sous l'effet des seuls U.S. jusqu'au poids moléculaire limite de 30.000. Ni les U.S. ni le traitement (U.S. + E) n'ont fait baisser la viscosité des solutions de cette macromolécule.

J'ai donc poursuivi mes essais sur le plexiglas afin de rechercher l'explication de la dépolymérisation qui se produit exceptionnellement avec cette macromolécule.

Dans une première série d'expériences des solutions éthéro-pyridiques se dépolymérisent suivant une réaction du premier ordre.

Dans une deuxième série d'expériences des solutions purement pyridiques ont subi des dépolymérisations plus lentes et ne dépassant guère le taux limite de 40 %. J'attribue cette variation du rendement à une baisse de la puissance du projecteur d'ultra-sons et à un manque de stabilité de fonctionnement du quartz.

DÉPOLYMÉRISATION DU PLEXIGLAS EN SOLUTION PYRIDIQUE SOUS L'EFFET DU TRAITEMENT ÉLECTRO-MÉCANIQUE

7. 1° série d'expériences : champ électrique constant.

Le deuxième haut polymère que j'ai cherché à dégrader devait servir à vérifier la théorie des entrechocs de Schmid. J'ai donc cherché une macromolécule de grande longueur et ne risquant pas de se pelotonner et de se soustraire aux interactions mécaniques. Il fallait une molécule soluble dans un solvant organique ne contenant pas d'ions qui en causent le recroquevillement. Le polyméthacrylate de méthyle ou « plexiglas » satisfaisant à cette condition, c'est lui qui a été choisi.

Donc une solution pyridique à 1,33 %, voisine de la saturation, de plexiglas Alsthom, a été soumise aux seuls U.S. pendant 2 heures. Elle est restée inaltérée.

Soumise à une simple électrolyse sous 1.600 volts/cm et montrant une résistivité de 7,5 mégohms cm/cm^2, elle est restée également inaltérée. Dans l'un et l'autre cas, la viscosité ne baissait pas, alors

que la couleur virait au jaune. Cette insensibilité des solutions de plexiglas persiste naturellement si elles sont enrichies de 10 % d'oxyde de butyle, dont on sait d'autre part qu'il est un gaz inhibiteur des effets chimiques de la cavitation de gaz.

Mais sous l'effet simutané des deux champs U.S. et E, la solution subit simultanément deux altérations :

1. un brunissement plus lent que celui de la solution d'Ekavyl ;

2. une baisse de viscosité (η) très rapide : 50 % en 10 minutes.

Pour mettre en évidence le rôle essentiel de la tension E deux dépolymérisations ont été effectuées, avec la même puissance U.S. 25 watts/25 cm³, mais avec les tensions $E_1 = 1.600$ V/cm et $E_2 = 800$ V/cm.

En admettant que le poids moléculaire M est proportionnel à la viscosité η, et que celle-ci est proportionnelle au temps d'écoulement θ mesuré au viscosimètre d'Ostwald, selon la relation :

$$\eta = C\,d\,\theta$$

la cinétique de la réaction est donnée par la mesure de θ (secondes) en fonction du temps t (minutes) de traitement.

On constate que la viscosité tend asymptotiquement vers une valeur limite $H = Cd\,\Theta$, comme le pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose soumise à l'inversion. Ces résultats expérimentaux concordent avec les observations de Schmid et de Prudhomme.

1. *Traitement U.S. + E avec E = 1.600 V/cm.* — Notations : t, temps de traitement (minutes : mn.); θ : durée d'écoulement dans le tube viscosimétrique (en secondes, s) ; T : température lors de la mesure de θ ; Θ : valeur asymptotique de θ, $\Theta = 73$; θ_0 : valeur initiale de θ, $\theta_0 = 600$; $\beta = \frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0}$: baisse de θ et de η en %, $B_1 = \frac{\theta_0 - \Theta}{\theta_0} = 88\,\%$.

Tableau I

t(mn)	θ (s)	$\theta - \Theta$	β %	T° (C)
0	600	527	0	21
10	328	255	45,4	23
30	173	100	71	22
70	83	10	86,2	21
150	73	0	88	20
∞	73	0		

Ce tableau I correspond à la droite E_1 de la figure 1 : échelle semi-logarithmique.

2. *Traitement U.S. + E avec E = 800 V/cm.* — Mêmes notations : $\Theta = 190$; $B_2 = \frac{\theta_0 - \Theta}{\theta_0} = 67{,}5\,\%$.

Tableau II

t (mn)	θ (s)	$\theta - \Theta$	β %	T° (C)
0	585	395	0	23
20	440	250	24,8	23
60	310	120	47	21
120	219	29	62,5	21
180	205	15	65	22
∞	190	0	67,5	

La détermination expérimentale du temps limite Θ exigerait un traitement de plusieurs heures. Il est plus rapide d'admettre que la réaction est encore monomoléculaire, et de choisir pour Θ une valeur qui donne encore une relation linéaire $\log(\theta - \Theta) = \log(\theta_0 - \Theta) - Kt$.

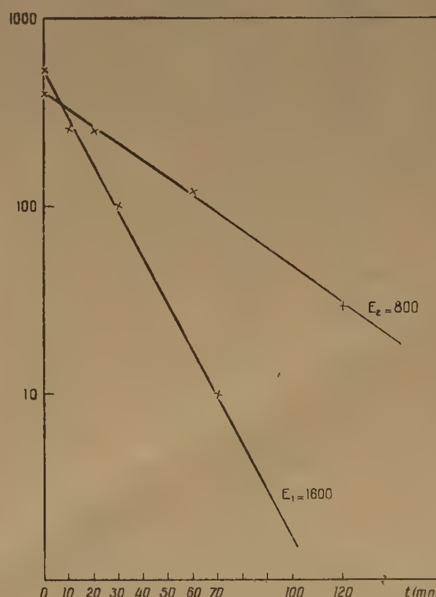


Fig. 1. — Dépolymérisation du plexiglas par (U.S. + E). ($\theta - \Theta$) en fonction du temps (min.), à la puissance U.S. 25 W/25 cm³ et aux tensions $E_1 = 1.600$ V/cm et $E_2 = 800$ V/cm. Coordonnées semi-logarithmiques.

La figure 1 représente $\log(\theta - \Theta)$ en fonction du temps.

8. Discussion de l'ordre de la réaction de dépolymérisation.

Problème général. — Etant donnée une courbe expérimentale C représentant la fonction $\theta = f(t)$, intégrale de l'équation différentielle :

$$\frac{d\,\theta}{dt} = -\,K\,(\theta - \Theta)^{p}$$

l'ordre p est-il déterminé avec une précision nettement supérieure à celle des mesures qui ont donné les points de C ?

Application. — La figure 1 (E_1) représente en coordonnées semi-logarithmiques l'intégrale :

$$\theta - \Theta = C^{A - Kt}$$

de l'équation du premier ordre :

$$\frac{d\,\theta}{dt} = -\,K\,(\theta - \Theta) \qquad (1)$$

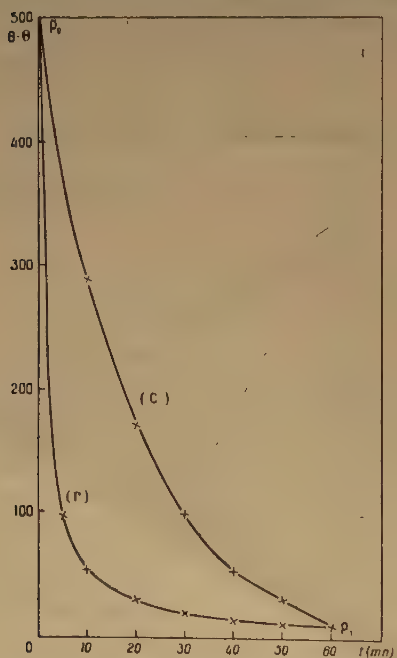


Fig. 2. — Dépolymérisation $(\theta - \Theta)$ en $f(t)$ suivant l'ordre de la réaction entre les points P_0 et P_1. — Exponentielle (C) : 1er ordre. - Hyperbole (Γ) : 2e ordre.

La figure 2 représente la fonction exponentielle C :

$$\theta - \Theta = C^{A - K}$$

qui passe par les points $P_0(t_0 = 0,\ \theta_0 = 500 + \Theta)$ et $P_1(t_1 = 60,\ \theta_1 = 10 + \Theta)$.

Si l'on faisait passer par P_0 et P_1 l'hyperbole Γ d'équation :

$$\theta - \Theta = \frac{1}{B + Xt} \qquad (2)$$

intégrale de l'équation du deuxième ordre (chimique) :

$$\frac{d\,\theta}{dt} = -\,X\,(\theta - \Theta)^2 \qquad (3)$$

l'écart des ordonnées entre Γ et C serait-il assez grand pour qu'il faille rejeter nettement l'équation 2 ?

On calcule B et X en fonction de A et K par les conditions :

$$P_0 : e^{A} = 500 = \frac{1}{B} \qquad P_1 : e^{A - 60\,K} = 10 = \frac{1}{B + 60\,X}$$

Les ordonnées de C sont celles des points de la droite E_1 de la figure 1 ; elles se retrouvent au tableau III en θ (C).

Les ordonnées de Γ sont calculées par l'équation (3') :

$$\theta - \Theta = \frac{500}{1 + \frac{49}{60}\,t} \qquad (3')$$

Le tableau III montre que les différences entre θ (Γ) et θ (C) ne laissent aucun doute sur l'ordre de la réaction, qui est monomoléculaire.

TABLEAU III

$t(mn)$	0	10	20	30	40	50	60
$\theta(c) - \Theta$	500	290	170	100	55	32	10
$\theta(\Gamma) - \Theta$	500	54,6	29,9	19,6	14,9	11,9	10

Entre P_0 et P_1 l'arc de C (fig. 2) est plus tendu que celui de Γ. La vitesse initiale est plus grande pour une réaction bimoléculaire, comme le montre la comparaison des seconds membres des équations (1) et (2).

9. Deuxième série d'expériences : champ électrique de nature variable.

Le but de cette deuxième série d'expériences a été de déterminer les rôles des trois facteurs suivants : puissance et fréquence des U.S. et champ électrique.

1. *Puissance U.S.* — La puissance de 25 watts s'est révélée un seuil au-dessous duquel la viscosité ne baissait pas. Il a donc été impossible de tracer un réseau de courbes en fonction de ce paramètre.

2. *Fréquence U.S.* — Seules quelques expériences ont pu être faites récemment à 3 Mc/s. Cette fréquence s'est encore révélée aussi inefficace que dans l'oxydation de IK. Mais la puissance n'était que de 20 watts et le faisceau U.S. était plus focalisé qu'à 1 Mc/s.

3. *Champ électrique.* — Il est remarquable que la dépolymérisation ait lieu quelle que soit la nature de la tension appliquée, comme le montre le tableau ci-dessous, qui donne les variations relatives $\frac{\theta - \theta_0}{\theta_0}$ de viscosité de solutions pyridiques de polyméthacrylate de méthyle (1,5 %).

Les différences de rendement final doivent être attribuées aux variations de puissance ultrasonore.

TABLEAU IV

Traitement dépolymérisant		Viscosité		
Nature du champ électrique ajouté au champ ultrasonore	Durée (mn.)	Température du capillaire (°C)	Temps d'écoulement mn. et s.	Variation relat. de viscosité (%)
Tension redressée et continue maintenue par un condensateur de 4 μF	0	14	20,15	0
	10	—	19,15	— 5,0
	40	—	14,42	— 27,6
	100	—	13,21	— 34,0
	160	—	12,47	— 36,8
Tension redressée pendant une alternance sur deux par un thyratron à grille positive	0	13,5	16,11	0
	15	14,2	12,49	— 20,0
	30	—	10,36	— 34,6
	60	13,2	9,51	— 39,2
	120	14,6	8,25	— 48,0
Tension appliquée pendant une demi-alternance par un thyratron à grille négative. Allumage de l'arc à 1.000 V	0	12,6	17,05	5
	10	—	16,54	— 1,08
	25	—	12,27	— 27,1
	40	12,8	11,27	— 33,0
	70	12,8	9,54	— 42,0
	115	12,6	10,06	—
	165	—	10,00	—
Tension purement alternative	0	13,6	14,07	0
	15	13,1	12,35	— 10,8
	45	13,0	9,21	— 34,0
	105	13,4	8,44	— 38,2
	165	13,0	8,25	— 40,4
Impulsions de tension : 750 volts de durée. 10 millisecondes	0	12,0	19,26	0
	43	13,0	14,43	— 24,2
	133	12,0	11,19	— 41,8
Fréquence d'itération : 17 impulsions par minute Grille du thyratron commandée par un thyratron auxiliaire	0	15,0	20,11	0
	30	13,0	15,22	— 23,8
	60	—	13,09	— 34,8

10. Discussion du mécanisme de la dépolymérisation électromécanique.

1. *Examen de la théorie mécanique.* — Les expériences de la première série montrent que la réaction est certainement d'ordre 1 et non d'ordre 2 ou supérieur. Selon la théorie mécanique de SCHMID, la rupture des macromolécules est due aux chocs qu'elles subissent entre elles ou de la part du solvant. En ce cas, la réaction peut être d'ordre 1, mais les entrechocs de macromolécules exigent au moins l'ordre 2.

Cependant, les deux droites de la figure 1 montrent que l'intensité du champ électrique joue un rôle essentiel. Une intervention de ce champ dans une dépolymérisation ne peut guère admettre que les deux explications suivantes :

a) Le champ électrique oriente les macromolécules de façon à les rendre plus sensibles aux vibrations verticales du solvant. J'ai rendu E quasi vertical en remontant l'électrode centrale. J'ai obtenu à 10 % près le même taux de dépolymérisation qu'avec un champ horizontal de même intensité, c'est-à-dire avec une tension donnant le même nombre de milliampères, dans une solution de résistance plus grande par suite de l'allongement des lignes de forces et de la diminution de la section des tubes de forces électriques.

Donc, la direction du vecteur gradient de potentiel, même si elle oriente les molécules, n'intervient pas sensiblement dans le bilan de la réaction.

Le champ électrique pourrait dérouler les macromolécules, donc les rendre plus sensibles à des chocs s'exerçant entre elles ou avec les molécules du solvant. Comme un tel déroulement, s'il se produisait par extraordinaire, aurait une durée de l'ordre de la microseconde, j'ai fait agir ce champ polarisant par impulsions brèves (1/100 de seconde), avec une fréquence d'itération 400 fois plus faible.

La dépolymérisation persiste avec un rendement sensiblement égal à celui que donne une tension continue.

Cette expérience assez paradoxale suggère plusieurs explications qui constituent les diverses théories électriques ci-dessous.

2. *Examen des théories électriques.* — *a*) Un étirement de la macromolécule sous le seul effet de E est peu plausible, si on l'attribue à son action sur deux charges positive et négative, régnant respectivement aux extrémités d'une chaîne de polyméthacrylate de méthyle.

b) L'étirement de la chaîne pourrait résulter d'une ionisation des fonctions acides à la suite de l'électrolyse des fonctions esters méthacrylates de méthyle. Mais des champs de la même intensité, appliqués à de l'acétate d'éthyle ne produisent pas d'électrolyse sensible.

c) Une coupure de la macromolécule en son milieu, correspondant à un abaissement limite de 50 % de la viscosité initiale pourrait être due à la formation de peroxyde. Mais en présence d'un réducteur tel que l'hydroquinone, la viscosité diminue encore de (25 % en 30 min.), donc la théorie des peroxydes est à rejeter.

d) Des étincelles coupant les macromolécules au moment où elles se trouvent près de la surface d'une bulle me paraissent être l'agent dépolymérisant le plus acceptable, si l'on tient compte des résultats du régime d'impulsions.

Ces expériences demandent d'ailleurs a être poursuivies jusqu'à des périodes d'itération assez longues pour que le phénomène disparaisse.

3. *Conclusions.* — Il reste à établir une jonction entre cette dépolymérisation purement électromécanique et la dépolymérisation purement ultrasonore de SCHMID. Ceci ne sera possible qu'avec un générateur d'U.S. plus puissant et fonctionnant normalement bien en dessous de sa puissance maximum, qui devrait atteindre la centaine de watts.

C'est alors qu'il sera possible d'étudier l'équation :

Grande puissance U.S. = petite puissance U.S. + puissance électrique

11. Essais de dégradation.

Le raffinage des pétroles bruts sulfurés pose le problème de l'élimination du soufre des résidus de raffinage, en raison de ses effets corrosifs dans les combustibles utilisés dans les foyers de chaudières ou dans les moteurs à explosion. Une solution partielle est donnée par l'hydrogénation désulfurante catalytique qui élimine le soufre sous forme d'hydrogène sulfuré.

Cependant, l'application de cette méthode aux constituants des résidus de poids moléculaire élevé, tels que les asphaltènes et les « résines » de pétroles, se heurte à des difficultés techniques considérables.

J'ai envisagé d'éliminer, par les U.S., le soufre d'un asphaltène de formule brute : $C_{106}H_{119}O_3S_5$ = 1599, fondant à 220°. Le soufre de cette combinaison entre probablement dans la constitution d'hétérocycles du type dibenzothiofène. Il est impossible de

disperser par les U.S. cet asphaltène dans l'eau, et il faut recourir à un solvant tel que le benzène ou la pyridine. J'ai dissous 0,15 g de cet asphaltène dans 6 cm³ de benzène, puis cette solution benzénique a été émulsionnée dans 20 cm³ de H_2O pendant 54 heures. Ce traitement ultrasonore n'a pas donné lieu à une décomposition appréciable de la molécule d'asphaltène.

J'ai répété le même essai sur une résine d'un poids moléculaire plus faible et voisin de 400, dont la formule approximative était : $C_{26}H_4S$. Un gramme de cette résine a été dissous dans 15 cm³ de C_6H_6, puis émulsionné par les U.S. dans 30 cm³ de H_2O pendant 48 heures. Le poids du solide extrait de l'émulsion après ce traitement accuse une diminution de 50 %, soit un centigramme par heure.

Si ce résultat n'est pas nul, il est insuffisant et il faudrait chercher à l'améliorer par le traitement électro-mécanique : ultra-sons et champ électrique.

D'autre part, au lieu d'essayer de dégrader des molécules lourdes, il serait peut-être plus intéressant d'utiliser des U.S. de basse fréquence à faire vibrer à la résonance, une masse de catalyseur (pour hydrogénation désulfurante par exemple) de façon à activer le décrassage de ses porosités.

12. Conclusion générale.

En résumé, j'ai apporté la contribution suivante à la physico-chimie des U.S.

Première partie. — L'étude du dosage chimique de la puissance U.S. m'a conduit à approfondir l'étude de l'oxydation de l'iodure de potassium et à mettre en évidence le rôle de la densité volumique d'énergie.

Deuxième partie. — L'application des U.S. aux systèmes homogènes montre qu'ils n'exercent aucune action spécifique, c'est-à-dire qu'ils ne transforment aucune molécule ; cependant, le mécanisme de la dépolymérisation des macromolécules n'est pas encore élucidé. La chimie peut tirer certains renseignements de l'étude de la vitesse et de l'absorption des U.S.

Troisième partie. — Le décapage d'un solide par un liquide ultrasonné met en évidence la destruction et au moins l'altération du potentiel électrocinétique ζ de la double couche d'Helmholtz. Si ce phénomène a peu d'intérêt électrochimique, il peut expliquer les grandes perturbations apportées à l'équilibre biologique d'une cellule vivante. La considération des perturbations du potentiel électrocinétique s'imposera lorsque l'on voudra donner des bases plus rationnelles à la thérapeutique ultrasonore.

Quatrième partie. — Cette partie consacrée aux effets chimiques de la cavitation apporte les précisions suivantes :

J'ai signalé deux fréquences limites du phénomène d'oxydation de IK, alors que la fréquence optimum a été trouvée par Busnel.

J'ai montré par l'expérience et vérifié par le calcul que le rendement chimique de l'énergie U.S. est constamment égal à un maximum, d'ailleurs très faible. Il en résulte que le volume et la concentration de la solution traitée jouent un rôle quasi nul, dans un domaine restreint de concentration. Ce résultat original a été admis par les ultra-acousticiens qui n'en étaient pas encore informés à l'époque du Congrès de Biochimie de 1952.

Le traitement de la pyridine montre le rôle essentiel des étincellles, d'où la dépolymérisation du plexiglas en régime de cavitation de vapeur dans une solution pyridique soumise à une tension électrique. Cette expérience récente vérifie la théorie des étincelles ; son étude cinétique semble contredire la théorie de Schmid sur la dépolymérisation par entrechocs.

En définitive, pour avoir une application chimique des U.S. avec un rendement acceptable, il faut les appliquer à des molécules ou à des particules aussi grosses que possible, dont les dimensions ne soient pas une fraction infime de la longueur d'onde U.S. Encore les U.S. ne causent-ils dans ces conditions que des réactions de dégradation, qui présentent plus d'intérêt en chimie biologique et microbienne qu'en chimie organique macromoléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

Les références des auteurs cités dans le texte et dont les noms ne figurent pas dans cette bibliographie se trouvent dans l'index bibliographique de l'*Ultraschall* de Bergmann [8].

(1) Arabadji. — *Kolloid. J. U.R.S.S.*, 1949, **11**, 4, 209.
(2) Aselmann. — *Ann. Phys.*, 1906, **19**, 960.
(3) Astakov et Kabakchi. — *Usp. Kim. U.R.S.S.*, 1948, **17**, 5, 578.
(4) Audrieth et Kleinberg. — *Non aqueous solvents* (J. Wiley), New-York, 1953.
(5) Barret P. — *J.C.P.*, 1952, **49**, 194.
(6) de Becco P. — *B.S.C.F.*, 1945, **12**, 780.
(7) Becquerel E. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1855, **44**, 401.
(8) Bergmann L. — *Der Ultraschall*, 1949, 5e éd., S. Hirzel, Zurich.
(9) Berthelot M. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1899, **7**, 16, 81.
(10) Biquard P. — *Ann. Phys.*, 1936, **6**, 195.

(11) Bloch L. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1911, **22**, 370 et 1911, **23**, 28.

(12) Born H. — *Erlangen Kongr.*, 1949, p. 41.
Bouasse H. — *Bibl. Ing. et Physicien* (Delagrave).

(13) *Capillarité*, 1923, ch. 8, p. 138.

(14) *Hydrostatique*, 1923, ch. 12, p. 314.

(15) *Polar. rotatoire*, 1925, chap. 11.

(16) *Emission, chal. sol.*, 1925, chap. 7, paragr. **122**, p. 169.

(17) Brun P. — *J.C.P.*, 1939, **36**, 146.

(18) Bugard P. — *Ann. Télécomm.*, 1952, **7**, 3, 139.

(19) Bugosh, Yegar et Hovorka. — *J. of. Chem. Phys. U.S.A.* 1947, **15**, 592 et 1949, **17**, 411. Voir bibliogr. récente dans *Bull. Anal. C.N.R.S.*, 1954 au n° 15-3169.

(20) Busnel R. G. et Picard D. — *Oxyd. IK*, *J.C.P.*, 1953, **50**, 102.

(21) Busnel, Picard et Bouzigues. — *Freq. opt. oxyd.*, *J.C.P.*, 1953, **50**, 97 et *C.R.*, 1952, **235**, 1217.

(22) Butler J. A. V. — *Electrical phenomena at interfaces*, 1951, Methuen, London, p. 76.

(23) Darmois E. — *Dém. Maxwell, Thermod. statist.*, 1949, p. 14 et *C.R.*, 1953, **237**, 124. *Pouv. rot.*, Grignard, II, t. 1, p. 48. *Ekavyl*, *C.R.*, 1953, **236**, 1456 et *J. Phys. et Rad.*, 1954, **15**, 189. *L'état liquide de la matière* (A. Michel), 1943, 168.

(24) Derouet B. — *Thèse sc. phys.*, Paris 1952 (labor. phys. E.N.S.). *Dégazage U.S. des liquides de* 17 *à* 80 *kc/s.*

(25) Dognon A. — *Les U.S. et leurs applications*, P.U.F., Paris, 1953.

(26) Dognon A. et Simonot Y. — *J.C.P.*, 1953, **50**, 94.

(27) Eiter K., Michl et Vogl. — *Oesterr. Akad. Wiss.* 2 *B.*, 1952, **161**, 89, 1208.

(28) Enderby J. A. — *Proc. roy. soc.*, 1951, **207**, 1090, 329.

(29) Erlangen-Kongress. — *Der U.S. in der Medizin*, par Mattler K. et Rech, S. Hirzel, Zurich, 1949.

(30) Etienne et Dufraisse. — *B.S.C.F.*, 1947, **2**, 1042.

(31) Evans. — *Précis de corrosion* (Dunod, 1952), 124.

(32) Fabel K. — *Nitrocellulose* (F. Encke, Stuttgart, 1950), 178.

(33) Falkenhagen H. — *Théorie des électrolytes* (Alcan, 1934), 120 et 186.

(34) Florisson C. — *C.R.*, 1952, **235**, 27.

(35) Frensdorf H. K. — Clark H. M. — *J.C.P.*, 1950, **47**, 399.

(36) Getman F. H. — *J. Chim. Phys.*, 1907, **5**, 344.

(37) Grossmann E. G. — *Phys. Z.*, 1932, **33**, 202 et 1934, **35**, 83.

(38) Hatem S. — *C.R.*, 1949, **228**, 42.

(39) Hatschek E. — *Viscosité des liquides* (Dunod, 1932), 122.

(40) Haul, R., Studt H. J. et Rust H. H. — *Angew. Chem.*, 1950, **62**, 186.

(41) Van Itersen Th. — *Proc. Kon. Akad. Wetenschapp. Amsterdam*, mars 1936, **39**, n° 3, p. 330.

(42) Jarry R. — *Bull. Anal. C.N.R.S.*, 13-5486 ; *Techn. mod. fr.*, 1951, **43**, 451.

(43) Jolibois P. et Kullmann R. — *B.S.C.F.*, 1950, 919-932.

(44) Kapustin. — *Izvest. Ak. Nauk, U.R.S.S.*, 1950, **14**, 357.

(45) Kittel. — *Progr. in physics*, 1948, **11**, 205.

(46) Kling A. et R. — *C.R.*, 1946, **223**, 33.

(47) Kornfeld M. et Souvorof L. — *J. Phys. U.R.S.S.*, 1944, **8-3**, 171-181.

(48) Krishnamurty B. H. — *J. Scient. Ind. research*, 1950, **5**, 9B, 215.

(49) Lliboutry J. — *J.C.P.*, 1944, **41**, 173.

(50) Loiseleur J. — *C.R.*, 1944, **218**, 876.

(51) Lucas R. et Grossetti E. — *C. R.*, 1954, **238**, 458.

(52) Lucas R. — *Sur les tenseurs de radiation des ondes acoustiques*, N. Zanichelli éd., Bologna, 1951.

(53) Marinesco N. — *A.S.I.*, 1937, 522 et 523.

(54) Mastagli P. — *C.R.*, 1947, **224**, 276.

(55) Moeckel P. — *Chem. Ing. Techn.*, 1952, **24**, 153.

(56) Moeller et Schoch. — *Akust. Z.*, 1941, **6**, 163.

(57) Muraour H. et Michel-Lévy. — *J. Phys. et Rad.*, 1940, **8**, 260 et *C.R.*, 1949, **228**, 1582.

(58) Muraour H. et Ertaud A. — *C.R.*, 1953, **237**, 700.

(59) Pacault A. et Sauret G. — *C.R.*, 1953, **236**, 1659.

(60) Polotzki. — *J. Obsch. Kim. U.R.S.S.*, 1947, **17**, 649 et 1048.

(61) Procopiu S. — *J.C.P.*, 1930, 29.

(62) Prudhomme R. O. — Photogén. U.V., *C.R.*, 1952, **235**, 1486.

(63) Prudhomme R. O. — Dépolymér., *J.C.P.*, 1950, **47**, 795 et 1947, **44**, 145.

(64) Prudhomme R. O. — Oxyd. IK, *J.C.P.*, 1949, **46**, 325.

(65) Prudhomme R. O. — Radic. OH, *J.C.P.*, 1950, **47**, 925.

(66) Prudhomme R. O. — Cavit., *C.R.*, 1948, **226**, 1821 et *J.C.P.*, 1949, **46**, 323.

(67) Prudhomme R. O. — Rendem., *J.C.P.*, 1953, **50**, 107.

(68) Prudhomme R. O. — *Conférence du 7 décembre 1953.* Maison de la Chimie.

(69) Reis T. — *Chim. Phys. surfaces* (Dunod, 1952), t. 1, p. 191.

(70) Renaud P. — Organo-magn., *B.S.C.F.*, 1950, **17**, 1044.

(71) Renaud P. — Cavit. et explosifs. *J.C.P.*, 1951, **48**, 336.

(72) Renaud P. — Saponific., *J.C.P.*, 1952, **49**, 644.

(73) Renaud P. — Oxyd. IK, *J.C.P.*, 1953, **50**, 136.

(74) Renaud P. — Dépolymér., *C.R.*, 1953, **237**, 876 et *C.R.*, 1954, **238**, 1393.

(75) Rex A. — *Z. f. phys. Chem.*, 1906, **55**, 355 : solubilité de CCl_4 dans H_2O : ordre du g/l.

(76) Rey J. — *Thèse*, Paris, 1912.

(77) Riéty A. — *Thèse*, Paris, 1913, A 741, 1511.

(78) Rummel T. — *Hochspannungs-entladungs-chemie*, 1951, Oldenbourg, Munich.

(79) Rust H. H. — *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 162 et 1953, **65**, 249.

(80) Rutgers. — *Nature*, 1946, **157**, 74.

(81) Shaw. — *J. Appl. Mechan.*, 1948, pp. 37-48.

(82) Schmid et Jetter. — *Z. f. Elektrochem.*, 1952, **56**, 8, 760.

(83) Schmid. — Dépolym., *Z. f. Elektrochem.*, 1944, **50**, 209.

(84) Smith F. D. — (Cavit.), *Phil. Mag.*, 1935, **7**, 19, 1137.

(85) Thiesse. — *B.S.C.F.*, 1939, **6**, 604.

(86) Uglietti G. A. — *Gli ultrasuoni*, 1952, Ulrico Hoepli, Milano.

(87) Wagner. — *Mitt. Chem. Forsch. Inst. Ind., Oesterr.*, 1944, **3**, 4, 63.

(88) Muraour H. et Fauveau J. — (Charge creuse en rotation), *C.R.*, 1951, **232**, 942.

ÉTUDE DE L'AZULÈNE PAR LA MÉTHODE DU CHAMP MOLÉCULAIRE SELF-CONSISTANT

par André JULG
(Ecole Normale Supérieure, Paris.)

Manuscrit reçu le 5-2-55

SOMMAIRE

Après le rappel des propriétés essentielles de l'azulène sont exposés les résultats antérieurs obtenus par diverses méthodes. Le calcul S.C.F. proposé conduit à un diagramme de charge différent. Le moment dipolaire est 1,7 Debye. L'énergie de la transition N→ V_1 est 3,6 e.v. La correction des intégrales monocentriques selon Parr et Pariser réduit cette valeur à 2,8 e.v. Un calcul de perturbation permet de rendre compte correctement des déplacements de la première bande d'absorption dans les méthylazulènes. Une tentative est faite pour évaluer la variation du potentiel polarographique dans différents méthylazulènes.

Très tôt l'azulène a été considéré par les chimistes comme le plus représentatif de la famille des hydrocarbures non alternants. Relativement simple, puisque isomère du naphtalène, il présente, en effet, des propriétés remarquables qui le différencient fortement des composés benzéniques isomères : coloration intense, propriétés basiques, effets hypsochromes dans certains méthylazulènes.

D'autre part, un grand nombre de produits naturels (sesquiterpènes, en particulier) conduisent par dégradation à des dérivés de l'azulène, dont l'identification permet de déterminer la structure des corps de départ. Aussi ne doit-on donc pas être surpris par l'abondance des travaux théoriques publiés sur ce sujet.

Avant d'exposer les résultats obtenus par la méthode du champ moléculaire self-consistant, nous rappellerons les propriétés de l'azulène et les résultats donnés par les autres théories.

Caractéristiques expérimentales de l'azulène.

D'après E. Heilbronner (1) la molécule est plane, les liaisons périphériques mesurent 1,40 Å environ alors que la liaison binucléaire est légèrement plus longue 1,44 Å.

Le moment dipolaire a été mesuré par G. H. Wheland et D. E. Mann (2). Ces auteurs indiquent 1 Debye, toutefois il est à remarquer que dans leur calcul *la réfraction moléculaire inconnue de l'azulène a été supposée égale à celle du naphtalène.* Il se pourrait donc qu'en fait la valeur du moment dipolaire soit notablement différente de la valeur indiquée. Une étude expérimentale est en cours.

Le spectre d'absorption de l'azulène présente une première bande vers 697 mμ (3) soit environ 1,8 électron-volt. La position du triplet est inconnue.

D'autre part, contrairement au cas des carbures benzéniques, où l'introduction d'un méthyle se traduit par un déplacement bathochrome des bandes d'absorption, il existe certaines positions pour lesquelles se manifeste un effet hypsochrome. Le tableau I résume les résultats donnés par P. A. Plattner et E. Heilbronner (4).

Tableau I

Position	1	2	4	5	6
λ_{max}	738	676	680	717	681
$\Delta\lambda_{max}$	+ 41	— 21	— 17	+ 20	— 16

Le signe + correspond à un effet bathochrome et le signe — à un effet hypsochrome.

Aucun renseignement n'a jusqu'à présent été publié sur le potentiel d'ionisation de l'azulène. En revanche le potentiel polarographique a fait l'objet de déterminations précises (5). Le potentiel de la demi-vague polarographique est — 1,633 volt pour l'azulène lui-même. L'introduction d'un ou plusieurs méthyls se traduit par une augmentation de ce potentiel (tableau II).

Enfin diverses réactions électrophiles, sulfonanation (6) ou obtention de dérivés azoïques (7) semblent indiquer que la position 1 est la plus chargée.

Résultats théoriques déjà obtenus.

Les recherches ont surtout porté sur l'évaluation théorique de son moment dipolaire et sur le problème des transitions spectrales.

La théorie classique L.C.A.O. dans l'approximation classique (intégrales coulombiennes α égales pour tous les atomes de carbone et intégrales d'échange β égales pour toutes les liaisons) prévoit un moment

TABLEAU II

Position des substituants	Potentiel de demi-vague ε	$\Delta\varepsilon$
Azulène	— 1,633 volt	—
1 méthyl	— 1,691	— 0,058
2 méthyl	— 1,747	— 0,114
4 méthyl	— 1,710	— 0,077
5 méthyl	— 1,640	— 0,007
6 méthyl	— 1,713	— 0,080
1.2 diméthyl	— 1,777	— 0,144
1.3 diméthyl	— 1,735	— 0,102
1.4 diméthyl	— 1,757	— 0,124
1.8 diméthyl	— 1,734	— 0,101
4.7 diméthyl	— 1,713	— 0,080
4.8 diméthyl	— 1,752	— 0,119

de 6,9 DEBYE (8). En adoptant pour l'intégrale d'échange correspondant à la liaison binucléaire une valeur plus faible (0,8 β), on obtient 5,25 DEBYE (9). Dans les deux approximations le diagramme de charge est caractérisé par un déplacement des électrons vers le cycle pentagonal.

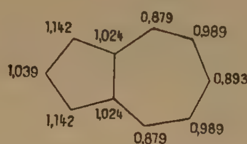


Fig. 1. — Diagramme de charge dans l'approximation (9).

Ce diagramme est à rapprocher de ceux du fulvène et de l'heptafulvène (10) où se manifeste la tendance du cycle pentagonal à drainer les charges alors que le cycle pentagonal les repousse. En vue d'abaisser les valeurs beaucoup trop élevées des moments dipolaires du fulvène et de l'azulène, G. M. WHELAND et D. G. MANN (2) ont proposé de modifier les intégrales coulombiennes proportionnellement aux charges nettes :

$$\alpha_r = \alpha + (1 - q_r)\ \beta$$

Ce correctif appliqué au fulvène abaisse la valeur du moment de 2,6 à 1,1 DEBYE, c'est-à-dire pratiquement à la valeur expérimentale 1,2 DEBYE. Malheureusement, si à partir des nouvelles charges on calcule de nouveaux α_r on obtient successivement pour le moment 1,1 ; 1,8 ; 0,7 et 1,9 DEBYE (2). Dans le cas de l'azulène on se heurte à la même difficulté. D'ailleurs la première approximation fournit une valeur beaucoup trop grande : 3,8 DEBYE (11).

Signalons enfin que récemment l'azulène a été étudié par la méthode de l'électron libre (12). Le diagramme de charge est très analogue à celui obtenu par la théorie L.C.A.O.

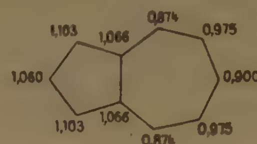


Fig. 2. — Diagramme de charge donné par la méthode de l'électron libre.

L'introduction d'un méthyl se traduit par un effet inductif, modifiant l'intégrale coulombienne de l'atome substitué auquel s'ajoute le phénomène d'hyperconjugaison, sorte de conjugaison réduite entre la « pseudo-triple » liaison du groupement $C \equiv H_3$ et le reste de la molécule (13, 14, 15). Dans la théorie classique les valeurs adoptées sont pour les intégrales d'échanges 2 β pour la liaison $C \equiv H_3$ et 0,7 β pour la liaison simple entre le carbone substitué et le carbone de méthyl, pour les intégrales coulombiennes α — 0,2 β pour le groupement H_3 et α — 0,1 β pour le carbone substitué. Ce jeu de paramètres a l'avantage de reproduire exactement la valeur du moment dipolaire du toluène (16).

Le tableau III résume les déplacements calculés de la première bande d'absorption dans les différents monométhyl-azulènes, calculés par divers auteurs. (Les valeurs correspondants aux références 12 et 14, ont été ajustées sur la bande du méthyl-1-azulène).

TABLEAU III

Position	1	2	4	5	6
$\Delta\lambda_{exp.}$	41	— 21	— 17	18	— 16
Δλ PULLMAN (13)	41	— 6	— 6	20	— 13
Δλ COULSON (14)	41	— 15	— 26	16	— 37
Δλ NAKAJIMA (12)	41	— 4	— 22	22	— 26

Il ressort de ces quelques résultats que la théorie classique rend assez bien compte des déplacements de la bande d'absorption dans les dérivés méthylés, mais ne parvient pas à prévoir correctement la valeur du moment dipolaire malgré l'introduction de paramètres arbitraires qui lui font d'ailleurs perdre beaucoup de sa valeur. Pour expliquer cet échec deux raisons ont été données : mauvaises valeurs attribuées aux correctifs du type WHELAND et MANN et non planéité de la molécule. Aussi était-il néces-

saire de reprendre le problème par une méthode *absolue* comme celle du champ moléculaire self-consistant dans l'hypothèse de planéité totale.

Calcul des orbitales self-consistantes de l'azulène.

La molécule est supposée plane et les longueurs adoptées pour les liaisons sont celles indiquées par E. HEILBRONNER. Seuls les électrons π ont été introduits dans le calcul. Les fonctions hydrogénoïdes 2 p_z les décrivant correspondent toutes à la même charge effective : $Z = 3{,}18$. Toutes les intégrales électroniques ont été introduites, les tri- et quadricentriques ont été calculées par la formule de SKLAR.

Les calculs ont été conduits selon la méthode usuelle d'itération. Les éléments de matrice ont été déterminés à un centième d'électron-volt près. Le tableau IV indique les fonctions d'onde pour les six premiers niveaux.

TABLEAU IV

$$\varphi_1 = 0{,}203\,\chi_1 + 0{,}181\,\chi_2 + 0{,}203\,\chi_3 + 0{,}307\,\chi_9 + 0{,}261\,\chi_4 + 0{,}226\,\chi_5 + 0{,}213\,\chi_6 + 0{,}226\,\chi_7 + 0{,}261\,\chi_8 + 0{,}307\,\chi_{10}$$
$$\varphi_2 = -\,0{,}255\,\chi_1 - 0{,}295\,\chi_2 - 0{,}255\,\chi_3 - 0{,}171\,\chi_9 + 0{,}085\,\chi_4 + 0{,}328\,\chi_5 + 0{,}425\,\chi_6 + 0{,}328\,\chi_7 + 0{,}085\,\chi_8 - 0{,}171\,\chi_{10}$$
$$\varphi_3 = -\,0{,}178\,\chi_1 + 0{,}178\,\chi_3 + 0{,}289\,\chi_9 + 0{,}406\,\chi_4 + 0{,}315\,\chi_5 - 0{,}315\,\chi_7 - 0{,}406\,\chi_8 - 0{,}289\,\chi_{10}$$
$$\varphi_4 = 0{,}243\,\chi_1 + 0{,}512\,\chi_2 + 0{,}243\,\chi_3 - 0{,}302\,\chi_9 - 0{,}274\,\chi_4 + 0{,}126\,\chi_5 + 0{,}355\,\chi_6 + 0{,}126\,\chi_7 - 0{,}274\,\chi_8 - 0{,}302\,\chi_{10}$$
$$\varphi_5 = 0{,}469\,\chi_1 - 0{,}469\,\chi_3 - 0{,}377\,\chi_9 + 0{,}155\,\chi_4 + 0{,}357\,\chi_5 - 0{,}357\,\chi_7 - 0{,}155\,\chi_8 + 0{,}337\,\chi_{10}$$
$$\varphi_6 = 0{,}054\,\chi_1 - 0{,}388\,\chi_2 + 0{,}054\,\chi_3 + 0{,}371\,\chi_9 - 0{,}459\,\chi_4 - 0{,}155\,\chi_5 + 0{,}547\,\chi_6 - 0{,}155\,\chi_7 - 0{,}459\,\chi_8 + 0{,}371\,\chi_{10}$$

Diagramme de charge. Moment dipolaire.

Dans l'état fondamental les électrons π occupent par paires les cinq plus bas niveaux. Il en résulte le diagramme de charge indiqué sur la figure.

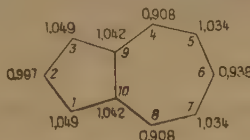


Fig. 3. — Diagramme de charge donné par la méthode S. C. F.

Ce diagramme est *très différent* de celui obtenu par la théorie classique ou celle de l'électron libre. En effet, alors que dans ces dernières *tous* les atomes du cycle pentagonal sont chargés négativement et les cinq autres positivement, ici apparaît une alternance sur les carbones périphériques. Le fait que les carbones 2 et 6 soient déchargés n'a rien de surprenant. La méthode du champ moléculaire self-consistant prévoit toujours un défaut d'électron sur les atomes excentrés, phénomène particulièrement sensible sur les carbones méthyléniques ([17], [18], [19], [20]). D'autre part les carbones tertiaires sont chargés négativement comme le veut l'ensemble des résultats obtenus sur tous les carbones traités par cette méthode *(ibid)*.

Il est toutefois intéressant de remarquer que, comme dans les théories antérieures, la position 1 est la plus chargée, résultat en accord avec l'addition en 1 d'un proton pour donner naissance à l'ion-azulénium ([21]) avec les réactions électrophiles citées plus haut (réf. 6 et 7).

La modification notable apportée au diagramme de charge se traduit par un abaissement important de la valeur du moment dipolaire qui devient 1,7 DEBYE, mais le sens reste le même que dans la théorie classique, c'est-à-dire dirigé vers le cycle heptagonal.

Etats excités.

Le premier potentiel d'ionisation correspondant à l'arrachement d'un électron est 8,04 ev., valeur notablement inférieure à celle obtenue pour le fulvène ([17]) 9,38 ev., mais du même ordre de grandeur de celle de l'heptafulvène 8,08 ev. ([20]).

Le premier état excité est réalisé par le passage d'un électron du niveau 5 sur le niveau 6 immédiatement supérieur de symétrie différente. L'énergie mise en jeu dans cette transition $N \rightarrow V_1$ est 3,6 ev. pour le singulet et 2,3 ev. pour le triplet.

Comme dans les problèmes traités précédemment, ces valeurs sont trop grandes. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'appliquer le procédé de PARR et PARISER ([22]). Ce procédé, qui repose essentiellement sur une modification des intégrales monocentriques, conduit à une amélioration notable des valeurs des énergies spectrales, en particulier dans le cas du benzène ([22]) et celui du butadiène ([22]) et ([23]). Nous avons effectué un calcul simplifié dans l'hypothèse de recouvrement nul à partir des fonctions d'onde self-consistantes renormées, sans interaction de configurations. Ce procédé n'est pas absolument rigoureux, mais constitue une première approximation. Il serait plus correct, selon le procédé utilisé apr H. KON ([24]) pour le fulvène, de recalculer par intération les fonctions d'onde. Cette correction abaisse notablement l'énergie du singulet 2,8 ev. laissant la position du triplet à peu près inchangée 2,2 ev., néanmoins ces valeurs restent trop grandes.

Effet des substituants sur l'énergie des états excités.

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, B. Pullman, G. Berthier et M. Mayot, et ensuite divers auteurs, ont traité le problème des substituants dans une théorie L.C.A.O. classique en tenant compte de l'effet inductif du substituant, d'une part, en modifiant l'intégrale coulombienne du carbone substitué, et d'autre part, de l'hyperconjugaison, en introduisant les électrons du groupement CH_3 dans le système conjugué fondamental. Nous allons montrer que l'on peut envisager le problème d'un point de vue plus général.

L'introduction d'un substituant saturé sur un atome d'un système conjugué se traduit pas l'introduction d'un terme supplémentaire V dans l'expression de l'hamiltonien. L'énergie du système décrit initialement par la fonction d'onde ψ est modifiée de la quantité :

$$\Delta E = \int \psi^* V \psi \, d\tau$$

en admettant que le terme perturbateur est suffisamment petit pour ne modifier que peu la fonction initiale ψ. Si, d'autre part, ce potentiel n'agit que dans un domaine restreint entourant l'atome substitué, on peut écrire :

$$\Delta E \sim \overline{V} \int_s \psi^* \psi \, d\tau$$

Cette dernière intégrale représente la charge q_s entourant ce même atome, si bien que au *premier ordre* on a :

$$\Delta E = k \overline{V} q_s$$

en désignant par k une constante positive ne dépendant que de la géométrie de la molécule et $\overline{V}$ la valeur moyenne de V autour de l'atome s.

Appliquons ce résultat à l'état fondamental et au premier état excité. Les énergies respectives E_N et E_1 sont modifiées des quantités :

$$\Delta E_N = k \overline{V} q_N \quad \text{et} \quad \Delta E_1 = k \overline{V} q_1$$

On voit immédiatement que la variation de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ est liée à la charge de l'atome substitué dans les deux états initial et final, charges calculées dans la molécule non substituée :

$$\Delta(E_1 - E_N) = k \overline{V} (q_1 - q_N)$$

Dans le cas des hydrocarbones alternants les charges sont, sinon rigoureusement unitaires, du moins très voisines de l'unité, cette variation de l'énergie de transition est pratiquement *nulle* ou plus exactement du *second ordre* en V. Dans les hydrocarbures non alternants ce terme n'est pas *nul* et la formule s'applique.

L'évaluation de la différence $(q_1 - q_N)$ est particulièrement facile dans la théorie L.C.A.O. Elle ne fait intervenir que les deux niveaux prenant part à la transition a et b par exemple :

$$q_1 - q_N = \Sigma \, (c_{sb} \, c_{rb} - c_{sa} \, c_{ra}) \, S_{rs}$$

On remarquera que cette formule est identique au premier terme du développement donné par C.-A. Coulson et Longuet-Higgins ([14], [15]).

$$\Delta(h\nu) = k \, (c^2_{rb} - c^2_{ra})$$

dans le cas de l'hypothèse de non-recouvrement. *Mais il est important de noter que la démonstration donnée ici est plus générale et ne fait pas intervenir le mode de calcul des coefficients des orbitales.*

Remarquons aussi que notre démonstration justifie le fait expérimental signalé par H. C. Longuet-Higgins et R. S. Sowden *(loc. cit.)* d'additivité des effets pour les dérivés polyméthylés.

L'application aux méthylazulènes de cette formule fournit en ajustant la constante $k \overline{V}$ sur le méthyl-1-azulène les variations de longueur d'onde et les longueurs d'onde suivantes, que l'on comparera avec les valeurs expérimentales.

Tableau V

Position	2	3	4	5	6
$\Delta\lambda_{max.}$ (m μ)	41	— 21	— 25	18	— 39
$\lambda_{max.}$ théorique (m μ)	676	738	672	717	658
$\lambda_{max.}$ exp. (m μ)	676	738	680	717	681

On voit donc que les effets hypsochromes et bathochromes sont correctement prévus, d'une façon plus satisfaisante d'ailleurs que dans les autres théories, mais que l'effet sur le carbone 6 est — comme dans les théories antérieures — resté surestimé.

Effet des substituants sur le potentiel poloragraphique.

Divers auteurs ont mis en évidence la relation linéaire qui existe entre le potentiel de la demi-vague polarographique ε et l'énergie de la première orbitale e non occupée ([25]).

Ce potentiel correspond à l'énergie mise en jeu dans le passage d'un électron e^- d'un état de référence donné au plus bas niveau libre d'une molécule R pour fournir l'ion R^-.



$$R + e^- \rightleftarrows R^-$$

Un raisonnement analogue à celui proposé pour la transition $N \rightarrow V_1$, peut s'appliquer. Soit φ la fonction d'onde décrivant le premier niveau libre, son énergie e sera perturbée par l'introduction du substituant de la quantité :

$$\Delta e = \int \varphi^* V \varphi \, d\tau$$

soit :

$$\Delta \varepsilon \sim q'_s$$

en désignant par q'_s la contribution apportée par la fonction φ à la charge de l'atome substitué s.

En fait le calcul de l'état fondamental ne nous fournit par l'orbitale φ qui correspond en réalité à un problème à un électron supplémentaire. Cette fonction d'onde doit être sensiblement différente de celle que nous possédons provenant de l'état fondamental. Aussi serait-il incorrect de calculer les variations du potentiel polarographique à partir de celle-ci. Quoi qu'il en soit, la formule $\Delta\varepsilon \sim q'_s$ montre l'additivité des effets. Il est facile à partir du tableau II de déterminer les $\Delta\varepsilon$ relatifs à divers diméthyls à partir des variations dans les monométhyls.

Tableau VI

ε diméthyl	Calculé	Valeur expérimentale
1.2	— 1,80	— 1,78
1.3	— 1,75	— 1,74
1.4	— 1,78	— 1,76
1.8	— 1,78	— 1,73
4.7	— 1,72	— 1,71
4.8	— 1,79	— 1,75

Conclusion.

Le calcul self-consistant effectué dans l'hypothèse de planéité parfaite de la molécule constitue une amélioration dans la description de l'azulène. Le moment dipolaire a été considérablement abaissé. Si les transitions électroniques sont surestimées les déplacements hypsochromes ou bathochromes dans les méthylazulènes sont correctement prévus. Il semble donc que l'insuffisance de la théorie classique soit essentiellement due à l'arbitraire des paramètres introduits plus qu'à la non planéité du cycle heptagonal. Il est à noter que dans le cas de l'heptafulvène ([20]) le même fait s'était présenté. Le calcul self-consistant indique bien une énergie de transition $N \rightarrow V_1$ plus grande que celle du fulvène, conformément à l'expérience, et non plus faible, comme le prévoyait la théorie classique. Ce résultat faisait disparaître la principale objection contre la planéité de la molécule. Les résultats obtenus pour l'azulène apportent de leur côté un argument supplémentaire pour la planéité du cycle heptagonal.

Je remercie M. Pullman pour m'avoir suggéré ce travail de recherche, ainsi que pour les nombreuses et utiles discussions sur ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Heilbronner, cité par C. W. Scherr. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1582.
(2) *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 264.
(3) P. A. Plattner et E. Heilbronner. — *Helv. Chim. Act.*, 1947, **30**, 910.
(4) *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 910.
(5) L. H. Chopard dit Jean et E. Heilbronner, 1953, **36**, 145.
(6) W. Treibs et W. Schroth. — *Liebigs Annalen der Chemie*, 1954, **586**, 202.
(7) W. Treibs et W. Ziegenbein. — *Liebigs Annalen der Chemie*, 1954, **586**, 194.
(8) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Rev. Sci. Inst.*, 1947, **85**, 929.
(9) B. Pullman et G. Berthier. — *C. R.*, 1948, **227**, 677.
(10) B. Pulllman et A. Pullman. — *Les théories électriques de la Chimie organique.*, 1952, p. 399-404.
(11) G. Berthier et A. Pullman. — *C. R.*, 1949, **229**, 761.
(12) T. Nakajima. — *R. I. T. U.*, 1953, **5**, 98.
(13) B. Pullman, M. Mayot et G. Berthier. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 257.
(14) C. A. Coulson. — *P. R. S.* A L XV, 1952, 933.
(15) H. C. Longuet-Higgins et R. G. Sowden. — *J. Chem. Soc.*, 1952, **256**, 1404.
(16) A. Pullman et J. Metzger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 1021.
(17) G. Berthier. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.
(18) A. Julg. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 652.
(19) I. Tanaka. — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1954, **75**, 218 et 320.
(20) A. Julg. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 50.
(21) P. A. Plattner, E. Heilbronner et S. Weber. — *Helv. Chim. Acta.*, 1952, **35**, 1036.
(22) R. Pariser. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 268.
R. Pariser et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 767.
(23) A. Pullman et H. Berthod — *C. R.*, 1954, **238** 241.
(24) H. Kon. — Lettre personnelle de M. Kon à M. Pullman.
(25) Voir en particulier : B Pullman et A. Pullman. *Les théories électriques de la chimie organique*, 1952 (Masson), p. 268 ; G.-J. Haijtink et J. van Schooten. — *Rec Tr. Ch.* Pays-Bas, 1952, **71**, 1089 ; *Rec. Tr. Ch* Pays-Bas' 1953, **72**, 691 ; *Rec. Tr. Ch.* Pays-Bas, 1953, **72**. 903.

L'IMPÉDANCE DU FER PASSIF DANS L'ACIDE NITRIQUE

par Louis GOUGEROT et R. ALFIERI
(Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine de Paris.)

Manuscrit reçu le 7-2-55

SOMMAIRE

On connaît les analogies formelles multiples entre ce système électrochimique et le fonctionnement nerveux. Il était intéressant de voir si ces analogies se poursuivaient en ce qui concerne l'impédance en courant alternatif. Il en est bien ainsi pour la plupart des propriétés étudiées : lieu d'impédance au repos, variation de l'impédance lors de la surimposition d'un courant continu sous-liminaire, et surtout lors de l'excitation.

On connaît les analogies multiples entre les propriétés de ce modèle, souvent appelé « nerf artificiel de LILLIE » et celles des membranes vivantes. Ralph LILLIE a montré en détails que la propagation de l'influx nerveux le long d'une fibre nerveuse avait de nombreux traits communs avec celle de la dépassivation d'un fil de fer plongé dans NO_3H.

A. M. MONNIER en a étudié les caractéristiques d'excitation et montré que les intensités liminaires pour des courants rectangulaires de durée variable se groupaient sur une courbe entièrement analogue à celle de WEISS-LAPICQUE, donc que le nerf artificiel de LILLIE possédait une chronaxie (1).

Tout récemment, ici-même, le Professeur BONHOEFFER a repris en détails l'étude des analogies formelles entre les mécanismes physico-chimiques du fer passif excité et celles de la naissance et de la propagation de l'influx (2). Mais l'étude de ces analogies n'avait pas encore été faite dans le domaine de l'impédance en courant alternatif, qui, pour les membranes vivantes, a donné à de nombreux auteurs, au premier rang desquels K. S. COLE, d'importants résultats.

Il nous a paru intéressant de rechercher si les analogies si frappantes lors de l'excitation et de la propagation du potentiel d'action se poursuivaient au point de vue de l'impédance.

Disons tout de suite que cette étude a montré qu'il en était bien ainsi pour nombre de propriétés.

Ce travail comporte trois parties :

1. le lieu d'impédance au repos en fonction de la fréquence ;

2. l'effet de l'application d'un courant continu surimposé ;

3. l'effet de l'excitation, avec les relations temporelles entre les variations d'impédance et celles du potentiel d'action.

I. LIEU D'IMPÉDANCE AU REPOS

Dans de très nombreux cas les membranes vivantes au repos peuvent être représentées par un modèle électrique composé de 2 éléments mis en parallèle :

1. Une *capacité* de valeur considérable, dont l'angle de pertes peut être considéré comme constant dans la zone de fréquences explorée. Cette composante, envisagée seule, aurait donc pour lieu d'impédance (courbe décrite en fonction de la fréquence par le point représentatif de l'impédance dans le plan complexe), une droite inclinée sur l'axe réel d'un angle α (angle de phase propre, complément de l'angle de pertes). L'expression de l'impédance de cette capacité serait :

$$z = \frac{1}{C\,(j\omega)^m}$$

avec $\alpha = m\pi/2$, puisque $j = e^{j\pi/2}$ et que $j^m = e^{j\alpha}$.

L'admittance (inverse de l'impédance) aurait pour expression :

$$\frac{1}{z} = C\,(j\omega)^m$$

et pour lieu également une droite inclinée de α sur l'axe réel.

2. Une résistance électrolytique, qui, lorsque l'on peut négliger les réactances anormales introduites par le caractère semi-perméable à un ion des membranes, se comporte comme une résistance ohmique R, d'admittance 1/R.

L'*admittance globale* 1/Z sera la somme des admittances partielles :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + C\,(j\omega)^m$$

Le lieu d'admittance globale sera encore une droite inclinée de α sur l'axe réel, mais coupant celui-ci à

l'abscisse $\frac{1}{R}$. Le lieu d'impédance, comme on le démontre facilement par inversion géométrique, sera donc un arc de cercle, centré au-dessus de l'axe réel, d'angle au centre 2 α et de corde R (fig. 1).

K. S. Cole a insisté à plusieurs reprises ([3], [4]), sur la dualité de ces facteurs au cours de l'excitation :
— la capacité, facteur « imperméable aux ions » n'y est que très peu modifiée.

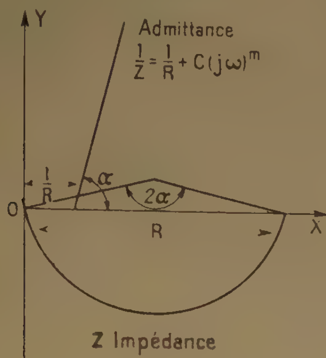


Fig 1. — Lieu d'admittance et d'impédance dans le modèle à résistance- capacité en parallèle

— la résistance électrolytique, « perméable aux ions » y subit des modifications profondes que nous allons retrouver plus loin pour le fer passif.

Signalons incidemment que ce lieu d'impédance en arc de cercle a une signification tout-à-fait différente des lieux en arc de cercle décrits pour les constantes diélectriques complexes par R. H. Cole et K. S. Cole. La courbure du lieu est ici due à l'existence en parallèle de « fuites » ioniques, donc à un courant de conduction, alors que le lieu de la constante diélectrique y est supposé rectiligne dans la zone des fréquences utilisées.

Il était donc indiqué de rechercher si la « membrane de passivation » du fer dans l'acide nitrique, se comportait de même façon.

A. Technique expérimentale.

Toutes les expériences ici rapportées ont été effectuées sur de la « Corde à piano » de 1,6 mm de diamètre (*) plongée dans de l'acide nitrique *fumant dilué de moitié* par de l'eau distillée.

Deux fils identiques, soigneusement polis au préalable par du papier d'émeri très fin, plongeaient de hauteurs approximativement égales (de 1 à 3 mm selon les cas), dans l'acide contenu dans un petit godet de verre. Les surfaces de contact sont assez difficiles à apprécier exactement en raison de la gaine de mouillement le long des fils ; pour diminuer autant que possible cette incertitude et éviter le dégagement de vapeurs nitreuses on superposait à l'acide une couche de 1 à 2 mm d'épaisseur d'huile de vaseline (fig. 2).

L'impédance était mesurée par un pont de Wheatstone comportant une tête de pont purement résistive de rapport variable s et une impédance d'équilibre réalisée par la mise en parallèle d'une résistance variable ρ et d'une capacité γ ajustable par plots (de $1/_2$, 2, 4, 10 et 20 μ F.).

La source était un générateur à battements Philips, donnant des oscillations sinusoïdales de 16.000 à 8 Hertz ; un transformateur à écran électrostatique assurait sa liaison au pont. L'équilibre était lu à l'oscillographe cathodique après amplification. La tension appliquée au pont était le plus souvent inférieure à 5/100 de volt et n'excédait en tous cas jamais 1/10 de volt.

B. Dépouillement des résultats et calculs.

Dans ces conditions, pour des valeurs à l'équilibre s, ρ et γ, l'admittance de la préparation était :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{s\rho} + i\,\frac{\gamma\omega}{s}$$

Les impédances des membranes de passivation de chacun des fils de fer, très approximativement égales entre elles, étaient ainsi mutuellement en série ; mais elles étaient aussi en série avec une faible

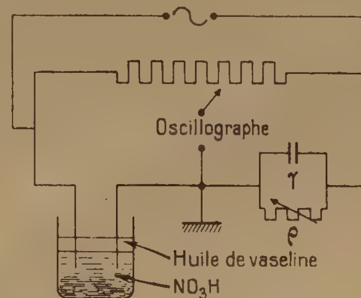


Fig. 2. — Schéma du pont de mesure.

résistance r représentant la résistance de l'acide nitrique entre les 2 fils de fer et celle des connexions.

Plutôt que le lieu d'impédance utilisé après K. S. Cole par la plupart des auteurs, nous avons préféré, pour représenter nos résultats, employer

(*) Teneur en carbone 0,7 pour cent ; nous tenons à remercier le laboratoire central de la S.N.C.F. qui a bien voulu nous faire le dosage.

le lieu d'admittance ; il est en effet plus facile, pour comparer les lieux expérimentaux aux lieux théoriques envisagés ci-dessus, d'aligner des points expérimentaux par rapport à une droite (d'admittance) plutôt que par rapport à un cercle (d'impédance). Il pouvait donc sembler que la relation ci-dessus nous aurait donné directement le lieu d'admittance de la membrane de passivation ; mais ceci n'est exact qu'à très basse fréquence lorsque la résistance r est négligeable par rapport aux impédances de membrane. La quantité intéressante étant l'admittance de membrane, il faut faire une correction après avoir évalué r. On procède de la façon suivante :

Aux fréquences élevées (étant donnée la grande valeur de C : de 10.000 à 1.600 Hz), on calcule, par une inversion, la valeur brute de l'impédance Z. Comme on est à fréquence élevée, le lieu d'impédance se confond avec la tangente au bord gauche de l'arc de cercle. La résistance r transfère simplement le lieu de la membrane le long de l'axe réel. Les points s'alignent à très peu près le long d'une droite dont l'intersection avec l'axe réel (extrapolation à fréquence infinie) donne r.

On retranche ensuite, pour les fréquences moyennes, r de la partie réelle des impédances et une nouvelle inversion permet d'obtenir les valeurs corrigées des coordonnées complexes de l'admittance des membranes, dont on dresse le lieu.

C. Résultats.

Ils nous ont pratiquement toujours montré *l'alignement presque parfait* des points d'admittance corrigée (admittance de membrane) *le long d'une droite* pour des fréquences de 6.400 à 12,5 Hz (et dans quelques expériences de 10.000 jusqu'à 2 Hz : au-dessous de 4 Hz un montage mécanique spécial était utilisé pour produire une tension sinusoïdale).

Une *douzaine* de lieux complets nous ont toujours fourni des résultats similaires. Le tableau ci-contre et la figure 3 rapportent les détails de l'une de ces expériences. L'ordre de grandeur (il est en effet très difficile d'évaluer de façon précise les surfaces de contact) des paramètres caractéristiques est le suivant :

Capacité : angle de phase propre compris entre 75° et 85°, valeur de l'ordre de 100.10^{-6} unités pratiques par cm² pour un angle de phase propre de 83° (nous n'avons en effet pas le droit de dire 100 microfarads, car dans la relation $1/z = C\,(j\omega)^m$ C n'a pas les dimensions d'une capacité électrostatique vraie : $1/z$ ayant les dimensions de l'inverse d'une résistance, ω celles de l'inverse d'un temps, C a les dimensions d'une capacité vraie multipliée par un temps à la puissance m-1).

Résistance : de l'ordre de 500 ohms par cm².

Enfin, dans la limite des fréquences étudiées, et pour la concentration d'acide utilisée, nous n'avons jamais trouvé de déviation par rapport au schéma

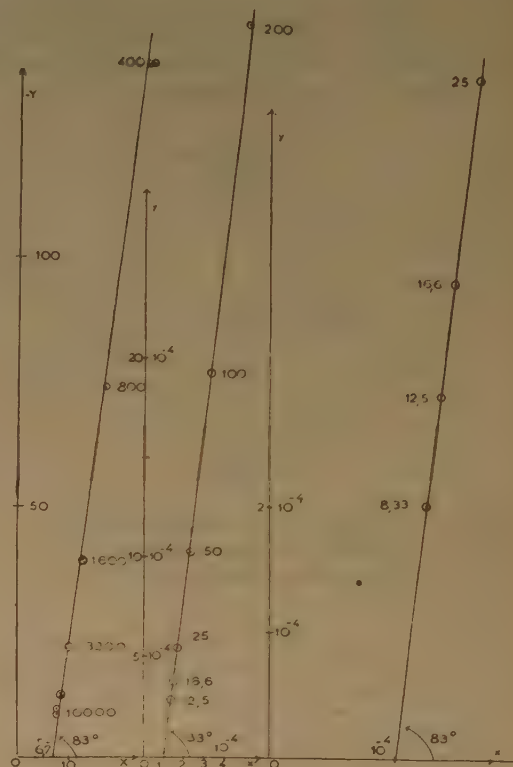


Fig. 3. — Résultats d'une expérience : les chiffres indiqués à côté des points expérimentaux donnent la fréquence en Hertzs. A gauche lieu d'impédance à fréquence élevée (arc de cercle confondu avec sa tangente). Au milieu et à droite, lieux d'admittance à fréquences moyennes et basses. Les points expérimentaux se rapportent aux chiffres du tableau.

capacité-résistance pure, analogue à celle observées à très basses fréquences par K. S. COLE sur l'axone géant du Calmar (5) et par l'un de nous sur la peau humaine (6) ; déviations que l'on peut rattacher à la théorie des impédances de diffusion pour une membrane semi-perméable.

II. VARIATIONS DE L'IMPÉDANCE SOUS L'INFLUENCE D'UN COURANT CONTINU SURIMPOSÉ

Poursuivant les analogies avec les membranes vivantes, nous avons voulu voir si l'on retrouverait pour la membrane de passivation du fer les varia-

N fréquence en Hz..	10.000	6.400	3.200	1.600	400	200	200	100	50	25	16,6	12,5	8,3
Capacité γ en μ F ...	0,995	0,995	1,25	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	3,98	3,98	3.98
Résistance ρ ohms ..	18	36	84	154	455	1.150	2.530	4.500	7.300	10.700	6.170	6.750	7.740
Rapport s de tête de pont	0,92	0,71	0,66	0,84	0,748	0,70	0,66	0,63	0,59	0,56	1,102	1,086	1,038
$\frac{1}{\rho s}$ = partie réelle brute de l'admittance.	6,06 10^{2}	3,92 10^{-2}	1,805 10^{-2}	0,775 10^{-2}	2,94 10^{3}	1,245 10^{-3}	6,00 10^{4}	3,53 10^{-4}	2,32 10^{-4}	1,67 10^{-4}	1,47 10^{-4}	1,36 10^{-4}	1,245 10^{4}
$\frac{\gamma\omega}{s}$ partie imaginaire *idem*	6,80 10^{2}	5,63 10^{2}	3,81 10	2,30 10^{2}	1,29 10^{-2}	0,69 10^{-2}	3,66 10^{-3}	1,92 10^{-3}	1,024 10^{-3}	5,39 10^{-4}	3,78 10^{-4}	2,88 10^{-4}	2,01 10^{-4}
X partie réelle de l'impédance ohms ...	7,33	8,32	10,1	13,1	16,8	25,3							
Y partie imaginaire *idem*		12,0	21,45	39,0	73,8	140							
x partie réelle de l'admittance corrigée ...							5,13 10^{-4}	3,29 10^{-4}	2,26 10^{-4}	Les corrections dues à la présence en série de r = 6,7 ohms deviennent négligeables. $\dot{x}$ et y sont alors $\frac{1}{\rho s}$ et $\frac{\gamma\omega}{s}$ ci-dessus.			
y partie imaginaire *idem*							3,69 10^{-3}	1,93 10^{-3}	1,027 10^{-3}				
Z — r	8,2	12	21,5	39,5	74,5	141							
$\frac{1}{Z} - \frac{1}{R}$ corrigé							3,7 10^{-3}	1,935 10^{-3}	1,037 10^{-3}	5,44 10^{-4}	3,80 10^{-4}	2,90 10^{-4}	2,02 10^{-4}
C calculé en 10^{-6} u. pratiques	4,6	4,73	5,0	5,15	5,19	5,20	5,15	5,10	5,36	5,13	5,21	5,19	5,26

TABLEAU (correspondant à la figure 3)

Résultats d'un cycle complet de mesures de 10.000 à 8,33 Hz. Surface de contact avec l'acide de chaque fil de fer environ 10 mm². Angle de phase propre de la capacité 83° — Valeur extrapoliée de la résistance série r = 6,7 ohms; valeur extrapolée de R = 10.000 ohms. Valeur moyenne calculée de C: $\overline{C}$ = 5,10. 10^{-6} unités pratiques; écart type σ_c = 0,185; précision $\frac{\sigma_c}{\overline{C}}$ = 3,6 %

tions, découvertes par Cole et Baker sur la membrane de l'axone géant des Céphalopodes [7], qui consistent en une variation pratiquement pure de la résistance du modèle résistance-capacité, la capacité restant pratiquement invariable lors de l'application d'un courant continu. Cette variation, diminution pour un courant sortant de la membrane (outward current ; électrode externe négative), augmentation pour un courant de sens inverse, est en rapport avec la courbure accentuée de la caractéristique intensité-tension en courant continu (caractère « redresseur » de la membrane nerveuse).

Or, comme tous les systèmes électro-chimiques, le fer passif dans NO_3H a une caractéristique intensité-tension non linéaire en courant continu. Par rapport à une électrode de référence de platine, son allure à intensité imposée (c'est-à-dire en mettant en série une résistance assez élevée pour que le courant ne dépende pas de la résistance de la préparation) est donnée par la figure 4 (il existe un certain degré d'hystérésis qui s'atténue pour des trajets répétés de même polarité).

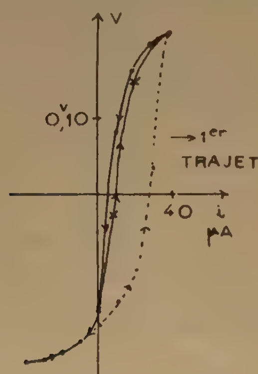


Fig. 4. — Caractéristique intensité-tension en courant continu. Directions positives des axes correspondant au fer positif par rapport au platine. Les intensités sont relatives à une surface d'environ 20 mm².

Si l'on appelle résistance variationnelle (selon la terminologie des anglo-saxons) la pente *dv/di* de cette caractéristique, sa forme sigmoïde permet de prévoir une variation d'impédance correspondant à une diminution de la résistance parallèle du modèle précédent pour le fer négatif par rapport au platine (c'est-à-dire pour un courant de sens inverse de celui qui entraîne une diminution de la résistance de la membrane nerveuse ; mais on sait que l'excitation du nerf artificiel de Lillie a lieu pour une électrode extérieure positive, en sens inverse du cas du nerf), à une augmentation d'abord, suivie d'une diminution pour le fer positif par rapport au platine (cette diminution ultérieure n'a pas été signalée pour le nerf, peut-être parce que les courants utilisés n'ont pas été assez intenses). Mais la caractéristique *i-v* en courant continu ne peut en aucune façon renseigner sur d'éventuelles variations de la capacité de ce modèle (de telles variations de capacité n'ont pas été observées sur le nerf). Une étude de l'impédance, surtout à fréquences élevées, peut le faire.

A. Technique expérimentale.

En vue d'éliminer l'influence de l'électrode indifférente de platine, nous avons réalisé le montage symétrique suivant (fig. 5), qui conserve au fer une polarité constante en courant continu.

Aux 2 fils de fer précédents, placés dans le même godet, est adjointe une large électrode de platine, lame de 1 cm de hauteur appliquée contre la paroi du godet (celui-ci ayant 2 cm de diamètre la surface de cette lame de platine est beaucoup plus grande que celle des fils de fer). Le courant continu produit par des piles (de f.e.m. de l'ordre de 300 volts), munies d'un diviseur de tension est amené, par l'intermédiaire d'un inverseur, d'une part à l'électrode de platine, d'autre part au point milieu de 2 résistances de 250.000 ohms, reliées chacune à l'un des fils de fer. Le courant continu (mesuré par un micro-ampèremètre) est ainsi également partagé entre les deux moitiés de la préparation. D'autre part, l'impédance étant toujours mesurée entre les 2 fils de fer, la résistance globale de 500.000 ohms mise ainsi en parallèle est trop grande pour modifier de façon sensible l'impédance (ce que l'on vérifie en la déconnectant).

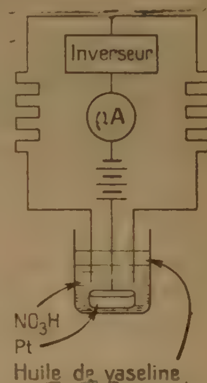


Fig. 5. - Montage symétrique pour application du courant. L'impédance est mesurée entre les 2 fils de fer.

Les variations d'impédance étant en général petites, surtout à fréquence élevée, seront dans les calculs traitées comme des différentielles Δ Z. De plus, plutôt que de les mesurer en réajustant l'équilibre du pont, nous avons utilisé la méthode déjà décrite par l'un de nous sous le nom de « méthode du cercle pointé » [8] qui permet d'inscrire directement sur l'écran d'un oscillographe cathodique le point représentatif dans le plan complexe d'une

tension sinusoïdale quelconque (*). Celle-ci sera la tension Δv de déséquilibre du pont (préalablement équilibré), si l'impédance Z varie de ΔZ. La théorie élémentaire des ponts montre alors que :

$$\Delta v = \frac{s}{(s+1)^2} \cdot \frac{\Delta Z}{Z}$$

(avec s, rappelons-le, rapport de tête de pont).

Si l'on supposait que la variation de Z était due à la seule variation d'une résistance parallèle R variant de ΔR, on aurait :

$$\frac{\Delta Z}{Z^2} = \frac{\Delta R}{R^2} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta Z}{Z} = Z \frac{\Delta R}{R^2}$$

s et $\Delta R/R^2$ étant purement réels on voit que, pour un ΔR donné, le lieu de Δv est homothétique à celui de Z ; en particulier la phase de Δv est égale ou opposée à celle de Z.

B. Résultats.

Pour des densités de courant inférieures à 0,2 milliampère /cm² (40 micro-ampères pour une surface de chaque fil de fer d'environ 20 mm²) ils sont représentés dans la figure 6, qui rapporte une expérience typique. Chaque figure partielle y montre

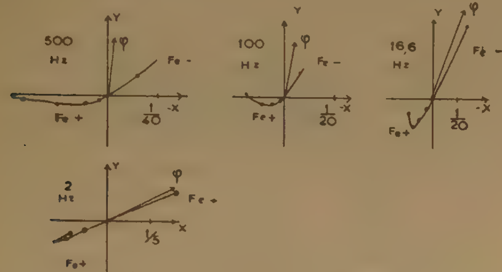


Fig. 6. — Variations de l'impédance par courant continu surimposé à diverses fréquences ; lieu de $\Delta Z/Z$ dans le plan complexe. En fer négatif le point marqué correspond à une densité de 2 μA/mm ; en fer positif les points représentent 0,5, 1, 2 et 3 μA/mm².

dans le plan complexe la trajectoire décrite par le point figuratif de $\Delta Z/Z$, à une fréquence donnée, lorsque sont surimposés des courants continus d'intensité et de sens variables.

(*) Rappelons-en brièvement le principe. La tension en question $v = v_0 \cos(\omega t + \varphi)$ est envoyée par l'intermédiaire d'un amplificateur non déphasant sur une des paires de plaques de l'oscillographe, produisant une déviation : $x = k\, v_0 \cos(\omega t + \varphi)$. Sur l'autre paire de plaques est envoyée la même tension en quadrature avec amplification égale, produisant une déviation : $y = k\, v_0 \sin(\omega t + \varphi)$; la figure obtenue est un cercle de Lissajous. Aux temps $T = 2\, n\, \pi/\omega$, multiples entiers de la période, on envoie sur l'électrode de Wehnelt, modulatrice de lumière, une pique brève de tension positive, qui allume (ou renforce) le spot à cet instant seulement ; les coordonnées de ce point sont alors $x = k\, v_0 \cos\varphi$, $y = k\, v_0 \sin\varphi$, proportionnelles à celles du point représentant v dans le plan complexe.

On y constate que, en fer négatif, le trajet à peu près rectiligne correspond bien à une diminution de résistance : quadrant du plan complexe correspondant à $\Delta R/R$ négatif ; de plus $\Delta Z/Z$ n'est pas dirigé selon la phase de Z (marquée φ sur les figures 6) mais toujours au-dessous et ce d'autant plus que la fréquence est plus élevée.

En fer positif la courbe présente un minimum très net et est d'autant plus évasée que la fréquence est plus élevée, ce minimum est en rapport, comme nous allons le voir, avec le maximum de la pente de la caractéristique *i-v*.

C. Interprétation.

Puisque le trajet de $\Delta Z/Z$ ne se fait pas sur la phase de Z, c'est qu'en plus d'une variation de résistance, *intervient une variation de capacité.* Voyons si une variation simultanée de résistance et de capacité peut rendre compte des faits :

1. Dans le modèle parallèle dont l'admittance est :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + C\,(j\omega)^m$$

si R varie de ΔR et C de ΔC (en traitant ces variations comme des différentielles dR et dC) on aura :

$$\frac{dZ}{Z^2} = \frac{dR}{R^2} - dC\,(j\omega)^m$$

Donc :

$$\frac{Zd}{Z} = Z\left(\frac{dR}{R^2} - dC\,(j\omega)^m\right) = R\,\frac{\left[\frac{dR}{R^2} - dC\,(j\omega)^m\right]}{1 + RC\,(j\omega)^m}$$

Cette expression peut être mise sous la forme :

$$\frac{dz}{Z} = -\frac{dC}{C}\left[1 - \frac{1 + \frac{dR}{R}\Big/\frac{dC}{C}}{1 + RC\,(j\omega)^m}\right]$$

qui met en évidence que, *pour une intensité donnée*, donc pour une valeur donnée de dR/R et de dC/C, le lieu de dZ/Z doit être un arc de cercle semblable à celui du lieu de Z et décalé le long de l'axe des abscisses de $-\, dC/C$. Si donc pour une intensité donnée, par exemple, 1 μ A/mm² (Fer⁻) (20 μ A pour une surface d'un fer de 20 mm² dans l'expérience rapportée), on trace, *à la même échelle*, le lieu de $\Delta Z/Z$ en fonction de la fréquence et qu'on le compare au lieu de Z, on constate que les points expérimentaux se répartissent bien sur des arcs de cercle de même angle au centre (fig. 7). On peut alors déduire de la corde extrapolée de cet arc et de l'abscisse extrapoliée à fréquence infinie les valeurs de $\Delta C/C$ et $\Delta R/R$.

Pour 1μA/mm² en fer négatif, on trouve ainsi une *diminution de résistance de l'ordre de* 50 % *et une augmentation de capacité de l'ordre de* 2 %,

2. La forme particulière du lieu de $\Delta Z/Z$, *à fréquence donnée*, en fonction de l'intensité continue imposée peut-elle être expliquée ? A fréquence donnée dans la relation précédente $\Delta R/R$ et $\Delta C/C$ sont des fonctions de *i*, qui par définition s'annulent avec *i*. L'allure de $\Delta R/R$ nous est donnée par celle de la caractéristique, dont la pente passe par un maximum pour une valeur positive de *i*. Ecrivant alors :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R}$$

on voit que si :

$$\frac{R - R_0}{R}$$

est une fonction du 2e degré du type $A_i^2 - B_i$, R est de la forme :

$$R = \frac{R_0}{1 - B_i + A_i^2}$$

dont la courbe représentative correspond bien à l'allure de la pente de la caractéristique (cela revient à limiter à ses 2 premiers termes le développement en série de $\Delta R/R$).

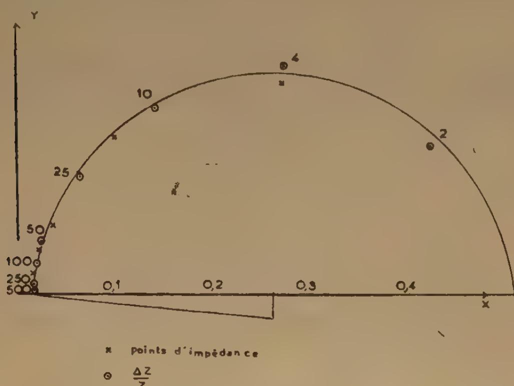


Fig. 7. — Lieu de $\Delta Z/Z$ en fonction de la fréquence pour une densité de courant (fer négatif) de 2 $\mu A/mm^2$. Les croix représentent reportés après une homothétie et une translation (de *d c*/C en valeur numérique) les points d'impédance aux fréquences 4, 10, 25, 50 et 100 Hz.

Si l'on suppose alors que dC/C est une fonction impaire de *i*, limitée pour *i* petit au terme proportionnel, on peut montrer facilement que la relation donnant, à ω constant, la variation de $\Delta Z/Z$ en fonction de *i* représente une famille de paraboles de plus en plus évasées lorsque ω augmente. Ceci est bien l'allure des courbes expérimentales.

Lorsque l'intensité augmente, la variation de capacité n'est certainement plus linéaire (ni la variation de résistance quadratique), on s'écarte alors d'un lieu parabolique, comme le montre la figure 8, où les intensités ont été poussées jusqu'à des densités de courant de l'ordre de 150 $\mu A/mm^2$ (densités qui restent encore sous-liminaires).

Enfin si le trajet en fer négatif est à peu près réversible, le trajet en fer positif présente toujours un hystérésis, qui correspond d'ailleurs à celui de la caractéristique en courant continu.

On voit donc que l'étude des variations d'impédance lors de la polarisation en courant continu, si elle nous montre encore des analogies avec les membranes vivantes enregistre cependant une première différence notable : l'existence (faible il est vrai) d'une variation de capacité non encore décelée sur le nerf par les travaux que nous connaissons. Peut-être cette variation existe-t-elle mais est-elle trop faible pour avoir été décelée par les méthodes jusqu'ici mises en œuvre.

III. EFFET DE L'EXCITATION

C'est là la partie la plus intéressante qui va montrer que les analogies se poursuivent au cours de l'activation. K. S. Cole (3) en effet a montré que la membrane de l'algue Nitella et celle de l'axone géant du Calmar subissaient, après une excitation, une

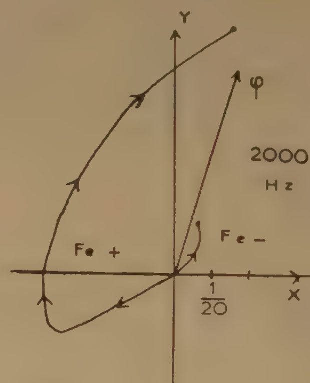


Fig. 8. — Lieu de $\Delta Z/Z$ à fréquence élevée (2.000 Hz), pour des densités de courant élevées : les points extrêmes (en fer négatif et positif) correspondent à environ 150 $\mu A/mm^2$.

baisse brutale de la résistance R du modèle parallèle, sans que pratiquement varie la capacité. Ceci se traduit sur les diagrammes d'admittance et d'impédance de la façon suivante.

A fréquence constante, si la résistance R vient à varier, le point d'admittance :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + C\,(j\omega)^m$$

décrira un segment de droite horizontale d'ordonnée $C\,\omega^m \sin\alpha$, et le point d'impédance l'inverse géométrique de ce segment de droite qui est *un arc de cercle* centré sur l'axe imaginaire. C'est cet arc de cercle, obtenu d'ailleurs indirectement par des mesures au pont, que décrivaient les préparation de K.-S. Cole (fig. 9).

A. Technique expérimentale.

La préparation est la même que celle de la section précédente ; mais au lieu de mesurer l'impédance au pont, on utilise la méthode du « cercle pointé » pour obtenir directement sur l'écran de l'oscillographe le point représentatif de Z dans le plan complexe.

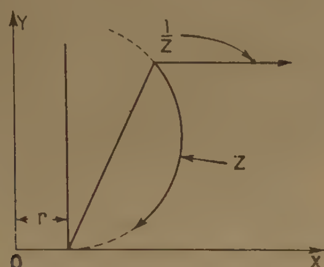


Fig. 9. Lieu d'admittance et d'impédance théorique à une fréquence fixe lorsque varie seule la résistance du modèle R—C.

En effet, à fréquence suffisamment élevée (entre 200 et 800 Hz par exemple) le module de l'impédance est assez petit de l'ordre de 50 à 200 ohms (avec les surfaces utilisées). Si donc nous mettons en série avec la préparation une résistance élevée R (de l'ordre de 5.000 à 20.000 ohms) la tension v aux bornes de l'impédance Z de la préparation sera très approximativement proportionnelle (en module et en phase) à celle-ci. En effet si E est la force électromotrice sinusoïdale appliquée à l'ensemble :

$$v = \frac{EZ}{R + Z} = \frac{E}{R}\, Z \, . \, \frac{1}{1 + \frac{Z}{R}}$$

soit donc très approximativement E/R.Z, si Z/R est négligeable devant 1 (ici à 1 % près).

On pourra donc suivre directement sur l'écran de l'oscillographe les variations de v, donc de Z, lors de l'excitation.

Celle-ci est produite par un dispositif symétrique, analogue au précédent, destiné à ne pas perturber la mesure de l'impédance (fig. 10), et à exciter à la fois les 2 fils de fer. En parallèle sur les 2 fils de fer est placée une self-inductance à point milieu, assez grande pour que, aux fréquences choisies, sa mise en shunt ne modifie pas sensiblement la mesure de Z ($L\,\omega \gg Z$). Entre le point milieu de cette self et l'électrode de platine on envoie une décharge de condensateur (supraliminaire de l'ordre du millicoulomb) ; cette décharge est d'ailleurs rendue oscillatoire amortie par la présence de la self, mais l'amortissement est assez grand pour que la durée en soit très brève. Un dispositif à résistances-capacités sur l'entrée du premier amplificateur de mesure permet d'éviter la saturation de sa grille lors du choc d'excitation.

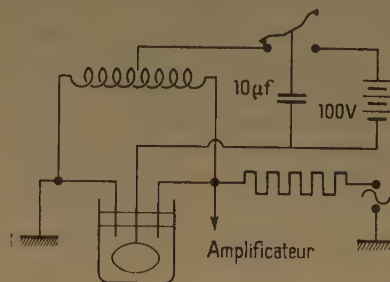


Fig. 10. — Schéma du dispositif symétrique employé pour l'excitation

Les fréquences utilisées ont été 1.600, 800, 400, 200 et 100 Hertz (800 Hertz le plus souvent). Aux fréquences plus basses les capacités de liaison des amplificateurs introduisent des artéfacts très gênants. Aux fréquences plus élevées la sensibilité est insuffisante.

Nous avons cependant tracé par cette méthode directe le lieu d'impédance aux fréquences élevées (1.600, 3.200, 6.400 Hz), qui se confond alors avec la tangente au bord gauche de l'arc de cercle de manière à évaluer par extrapolation la faible résistance r série (acide et connexions).

Enfin pour préciser les relations temporelles des variations d'impédance avec celles du potentiel d'action, nous avons réalisé les deux montages suivants.

1. *Pour la partie rapide*, le module de l'impédance était seul mesuré ; c'est-à-dire que, au lieu d'utiliser la méthode du cercle pointé, la tension v précédente était appliquée à un simple amplificateur suivi d'un étage de détection avec filtrage (réalisé très simplement par un germanium suivi d'un filtre passe-bas à self-capacités). Une commutation (électromécanique) à 50 Hertz amenait alternativement

sur les plaques de déviation verticale de l'oscillographe cette tension proportionnelle à /Z/ et la tension entre l'un des fils de fer et l'électrode de platine (donnant le potentiel d'action). L'autre paire de plaques de l'oscillographe était attaquée par le balayage linéaire normal de l'appareil.

Les variations du module de l'impédance et du potentiel d'action s'inscrivaient donc directement et simultanément en fonction du temps.

2. *Pour la partie lente* (after-potentials des anglo-saxons) nous produisions une commutation à la main (suffisante pour des phénomènes très lents durant plusieurs minutes) entre le potentiel d'action et la tension appliquée aux plaques de déviation verticale dans la méthode du cercle pointé. Les abscisses des deux tracés étaient alors, non pas proportionnelles au temps, mais à la partie réelle de l'impédance. L'enregistrement ultérieur direct en fonction du temps de l'after-potential permettait de recouper les relations temporelles. Cette méthode, en apparence compliquée, avait pour avantage de préciser dans cette période, les relations entre le potentiel d'action et l'impédance, non seulement en grandeur, mais aussi en phase, ce qui nous, le verrons était important.

B. Résultats.

Trois phases sont à distinguer dans la variation d'impédance après excitation.

1. Instantanément, sans période latente décelable, en même temps que se déclenche le potentiel d'action, l'*impédance de membrane tombe à zéro*. Les figures 11 et 12 le montrent bien, en particulier la figure 11 où l'impédance globale tombe à la valeur *r* de la résistance de l'acide et des connexions. La durée de cette variation est beaucoup trop brève pour que son trajet s'inscrive sur l'écran. Puis l'impédance de membrane reste nulle pendant toute la durée du plateau et de la remontée rapide du potentiel d'action.

2. Puis l'impédance remonte (alors que le potentiel d'action ne remonte plus qu'assez lentement) (fig. 13) ; il est très remarquable que son trajet dans le plan complexe soit alors un *arc de cercle quasi-parfait* centré sur l'axe imaginaire, montrant une *variation de la seule résistance* R, la capacité ne variant pratiquement pas (fig. 11 et 12).

3. Enfin pendant la période d'after-potential, l'impédance remonte encore, mais suivant un trajet différent de la période précédente : suivant un segment de droite passant par le point d'impédance avant excitation et par l'origine (plus exactement par l'abscisse *r* sur l'axe réel) (fig. 14) ; la variation d'impédance de membrane correspond alors à des variations proportionnelles de sa partie réelle et de sa partie imaginaire, donc à des variations inver-

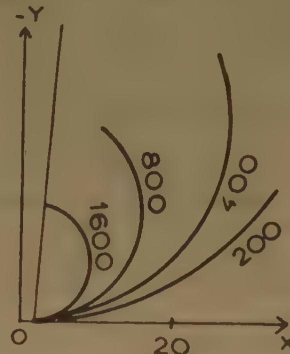


Fig. 11. — Lieux d'impédance (relevés à la main sur l'écran de l'oscillographe) lors de la 2e phase après excitation. Les fréquences sont indiquées à côté de chaque arc de cercle. La droite inclinée est le lieu d'impédance au repos pour les fréquences très élevées.

sement proportionnelles de R et de C. Il est remarquable de constater que cette période coïncide, au point de vue de l'excitabilité avec la période réfractaire relative (tout comme la période de l'after-potential positif pour le nerf). Enfin il faut

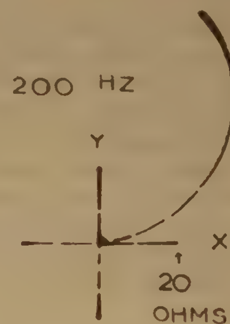


Fig. 12. — Enregistrement photographique de la 2e phase.

signaler que l'application d'un choc en sens inverse de celui qui provoquerait une excitation (fer négatif pour provoquer l'excitation), fait remonter l'impédance le long de ce segment de droite, en même temps qu'il écourte la période réfractaire.

C. Interprétation.

On voit donc que l'analogie avec les membranes vivantes excitables reste extrêmement frappante. Comme l'a vu Cole pour le nerf de Calmar, seule varie la résistance de membrane ; la variation est même beaucoup plus accusée, puisque sur le nerf on n'a jamais constaté que cette résistance devenait nulle, ce qui est le cas pour le fer passif.

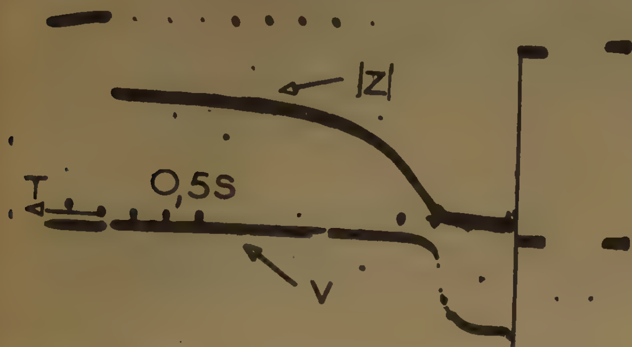


Fig. 13. — Relations temporelles entre le module /Z/ de l'impédance et le potentiel d'action V dans les 2 premières phases. (enregistrement photographique). L'axe des Temps t est dirigé vers la gauche ; chaque point y est séparé de 1/2 seconde. L'axe vertical correspond à l'époque de l'excitation ; à sa droite valeurs au repos de /Z/ et de V. Le pontillé supérieur marque l'ordonnée correspondant à 50 ohms.

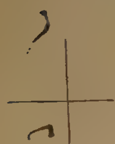


Fig. 14. Enregistrements photographiques simultanés de la fin de la 2e phase et de la 3e phase. En haut lieu d'impédance à 800 Hertzs ; la longueur des axes représentant 20 ohms. En bas potentiel d'action (période d'after-potential) en fonction (en abcisses) de la partie réelle de l'impédance (voir texte). Le point inférieur marque le potentiel de repos ; la partie rapide du potentiel d'action n'est pas venue sur le cliché).

Bien que nous ayons voulu dans ce mémoire nous en tenir au point de vue formel des propriétés électriques, on peut risquer l'interprétation physico-chimique suivante : il est vraisemblable que la *couche d'oxydes passivante est complètement détruite par l'excitation* et le reste tant que le fer est attaqué par l'acide (1e phase). Lors de la repassivation cette couche se reconstitue avec une épaisseur qui reste constante au début (2e phase) expliquant le caractère à peu près invariable de la capacité dans la « période circulaire » de l'augmentation d'impédance ; mais elle présente des « trous » importants qui se comblent progressivement, expliquant la remontée de la seule résistance. Enfin, beaucoup plus lentement (3e phase), les caractéristiques de résistivité et de pouvoir diélectrique devant rester les mêmes, la membrane augmente son épaisseur, expliquant les variations inversement proportionnelles de R et de C.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. M. Monnier. — *Ann. Physiol et Physico-chim. biol.*, 1925, **1**, 16 et 159.

(2) K.F. Bonhoeffer. — *J. de Chimie Phys.*, 1954, **51**, 521.

(3) K. S. Cole et H. J. Curtiss. — *J. Gen. Physiol*, 1938, **22**, 37 ; 1939, **22**, 671.

(4) K. S. Cole. — *Four lectures in Biophysics.* — *Institute of Physices University*, Brazil, Rio de Janeiro, 1946.

(5) K. S. Cole. — *Colloques internationaux du C.N.R.S.* Paris, 1949, *Electrophysiologie*, p. 131.

(6) L. Gougerot. — *J. de Chimie Phys.*, 1953, **50**, 432.

(7) K. S. Cole et R. F. Baker. — *J. Gén. Physiol.*, 1941, **24**, 535.

(8) L. Gougerot. — *J. de Radiol. et Electrol.* 1951, **32**, 57.

REMARQUES SUR LES MÉTHODES STATISTIQUES DE DÉRIVATION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE D'ADSORPTION SUR UNE SURFACE HÉTÉROGÈNE

par JACQUES DANON
(Escola Nacional de Quimica, Rio de Janeiro).

Manuscrit reçu le 10-2-55

SOMMAIRE

La fonction de distribution de l'énergie d'adsorption sur une surface hétérogène est reliée mathématiquement à l'isotherme d'adsorption par une équation intégrale.

On démontre que la solution approchée proposée par ROGINSKI pour cette équation intégrale est un cas particulier de la solution générale de l'équation intégrale proposée par SIPS. Moyennant certaines restrictions mathématiques, il est possible d'en déduire par ces méthodes une forme approchée de la fonction de distribution, si l'on connaît l'isotherme d'adsorption dans le domaine des faibles pressions ou concentrations.

On démontre que la méthode de ROGINSKI équivaut statistiquement à négliger la partie configurationnelle de l'entropie des molécules adsorbées.

Selon la théorie statistique de l'adsorption monomoléculaire, l'isotherme d'adsorption sur une *surface hétérogène* dépend stirctement de la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption sur la surface.

En effet, comme il a été déduit par FOWLER (1), et postérieurement par d'autres auteurs (2), en l'absence des interactions entre les molécules adsorbées, l'isotherme d'adsorption est donnée par l'intégrale :

$$\theta(p) = \int \frac{1}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/RT}} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (1)$$

où θ est le recouvrement de la surface adsorbante par les molécules, N (ε) la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption ; p est la pression du gaz, ou la concentration d'une solution, à l'équilibre, et a est un paramètre qui dépend de la fonction de partition pour les degrés de liberté de vibration du centre de masse et les degrés internes de liberté de la molécule adsorbée. Nous admettrons, avec d'autres auteurs, qu'en première approximation a est une constante, dont la valeur dépend seulement de la nature du gaz et de la température.

Connaissant la fonction de distribution N (ε) ont peut, au moins en principe, déterminer l'isotherme d'adsorption $\theta(p)$ correspondante par l'intégrale (1). Ce problème a été abordé par plusieurs auteurs, et nous y reviendrons par la suite.

Cependant, c'est le problème inverse qu'on envisage fréquemment : déduire de l'isotherme d'adsorption trouvée expérimentalement, la loi de distribution de l'énergie d'adsorption. Mathématiquement ceci équivaut à considérer (1) comme une équation intégrale.

Nous examinerons les deux méthodes générales qui ont été proposées pour résoudre cette équation intégrale.

Dans la première méthode, proposée par ROGINSKI (3), on considère l'équation intégrale sous la forme :

$$\theta(p) = \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} \frac{1}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/RT}} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (2)$$

où ε_{max} et ε_{min} sont les valeurs extrêmes de l'énergie d'adsorption sur la surface.

Le noyau de l'équation intégrale (2) est la fonction :

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/RT}} \qquad (3)$$

Cette fonction est représentée graphiquement par la figure 1.

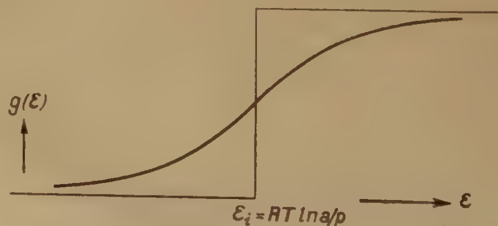


Fig. 1.

On voit sur la figure que la fonction (3) possède un point d'inflexion pour la valeur de l'énergie d'adsorption $\varepsilon_i = RT\ ln\ a/p$.

Admettons avec ROGINSKI que $\varepsilon_{max} \gg RT$, et que dans l'intervalle d'intégration, supposé assez large, la fonction de distribution N (ε) varie lentement. Dans ces conditions ROGINSKI admet qu'on peut, comme une approximation, substituer la fonction (3), noyau de l'équation intégrale (2), par la fonction suivante :

$$g(\varepsilon) = 0 \quad \text{pour} \quad \varepsilon < RT\ ln\ a/p$$
$$g(\varepsilon) = 1 \quad \text{pour} \quad \varepsilon > RT\ ln\ a/p \qquad (4)$$

De cette façon, une solution générale approchée de l'équation (2) sera donnée par l'équation intégrale suivante :

$$\theta(p) = \int_{RT\ ln\ a/p}^{\varepsilon_{max}} N(\varepsilon)\ d\varepsilon \qquad (5)$$

Cette solution est obtenue en dérivant (5) par rapport à sa limite inférieure d'intégration. On obtient :

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{RT}\left[\frac{d\ \theta(p)}{d\ ln\ p}\right]_{p\, =\, ae^{-\varepsilon/RT}} \qquad (6)$$

Appliquant par exemple la formule (6) à l'isotherme de FREUNDLICH, $\theta = A.p^{\alpha}$ (7), où $0 < \alpha < 1$, et A sont des constantes à une température donnée, on trouve la loi de distribution de l'énergie d'adsorption :

$$N(\varepsilon) = \frac{A\ \alpha\ a^{\alpha}}{RT}\ e^{-\alpha\varepsilon/RT} \qquad (8)$$

A l'isotherme de FREUNDLICH correspond ainsi approximativement une loi de distribution exponentielle de l'énergie d'adsorption de la forme (8). ZELDOVITCH [4] était déjà arrivé à cette importante conclusion par le chemin inverse de celui qu'on vient de présenter, c'est-à-dire, en appliquant l'intégrale (1) à une loi de distribution exponentielle de l'énergie d'adsorption. Ce travail a été repris postérieurement par d'autres auteurs [5].

La deuxième méthode générale fut proposée par R. SIPS [6], qui considère l'équation intégrale sous la forme :

$$\theta(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + \frac{a}{p}\ e^{-\varepsilon/RT}}\ N(\varepsilon)\ d\varepsilon \qquad (9)$$

Posons $a/p = y$ et $e^{\varepsilon/RT} = x$, on a :

$$\theta(a/y) = RT \int_{0}^{\infty} \frac{N(RT\ ln\ x)}{x + y}\ dx \qquad (10)$$

SIPS fait remarquer que le deuxième membre de (10) est la transformation de STIELJES de la fonction RT N (RT $ln\ x$). D'une façon générale, si nous avons l'équation intégrale :

$$f(y) = \int_{0}^{\infty} \frac{\varphi(x)}{x + y}\ dx \qquad (11)$$

la transformation de STIELJES donne (7) :

$$1/2\ [\varphi(x+) + \varphi(x-)] = \lim_{\eta \to 0} \frac{f(-x - i\eta) - f(-x + i\eta)}{2\ \pi\ i}$$

pourvu que l'intégrale définie (11) ait un sens.

Ce résultat peut s'écrire symboliquement :

$$\varphi(x) = \frac{f(x.e^{-\pi i}) - f(x.e^{+\pi i})}{2\ \pi\ i} \qquad (12)$$

En appliquant, par exemple, la formule (12) à l'isotherme de FREUNDLICH [7], SIPS trouve la fonction de distribution suivante :

$$N(\varepsilon) = \frac{A.a^{\alpha}}{RT}\ \frac{\sin \alpha\pi}{\pi}\ e^{-\alpha\varepsilon/RT} \qquad (13)$$

On remarque la ressemblance entre ce résultat et celui obtenu par la méthode de ROGINSKI [8]. En effet, pour les faibles valeurs de α nous avons $\sin \alpha\pi/\pi = \alpha$, et l'expression (13) est approximativement égale à (8). Pour une fonction de distribution exponentielle de la forme (13) qui varie lentement (α petit), les solutions de ROGINSKI et de SIPS sont donc approximativement égales.

Nous démontrerons que ce résultat peut être généralisé à d'autres fonctions de distribution.

Intégrant formellement [9] par parties nous avons :

$$\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon).\ N(\varepsilon)\ d\varepsilon = \lim_{\varepsilon \to +\infty} g(\varepsilon).\ F(\varepsilon)$$
$$- \lim_{\varepsilon \to -\infty} g(\varepsilon).F(\varepsilon) - \int_{-\infty}^{+\infty} g'(\varepsilon).F(\varepsilon)\ d\varepsilon \qquad (14)$$

Ici g (ε) est la fonction (3), g' (ε) sa dérivée, et F (ε) définie par :

$$F(\varepsilon) = \int_{0}^{\varepsilon} N(\varepsilon)\ d\varepsilon \qquad (15)$$

Si F (ε) est telle que F (ε) . $e^{\varepsilon/RT}$ reste bornée pour tout $\varepsilon < 0$, l'expression (14) devient :

$$\theta = F(\infty) - \int_{-\infty}^{+\infty} g'(\varepsilon).F(\varepsilon)\ d\varepsilon \qquad (16)$$

Posons $x = \varepsilon/RT - ln\ a/p$ et développons F (x) en série :

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} F^{(n)}(x = 0) \qquad (17)$$

Mais par l'ancienne variable nous avons :

$$F(x = 0) = F(\varepsilon = RT\ ln\ a/p) \qquad (18)$$

$$F^{(n)}(x = 0) = (RT)^n N^{(n-1)}(\varepsilon = RT\ ln\ a/p) \qquad (19)$$

Substituant (17), (18) et (19) dans (16) nous avons

$$\theta = F(\infty) - F(RT\ ln\ a/p) \int_{-\infty}^{+\infty} g'(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(RT)^n}{n!} N^{(n-1)}(\varepsilon = RT\ ln\ a/p) \int_{-\infty}^{+\infty} x^n g'(x)\, dx \qquad (20)$$

Or :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g'(\varepsilon)\, d\varepsilon = g(\infty) - g(-\infty) = 1 \qquad (21)$$

et par (16) :

$$F(\infty) - F(RT\ ln\ a/p) = \int_0^{\infty} N(\varepsilon)\, d\varepsilon - \int_0^{RT\ ln\ a/p} N(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

$$= \int_{RT\ ln\ a/p}^{\infty} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (22)$$

Substituant (21) et (22) dans (20) nous avons :

$$\theta = \int_{RT\ ln\ a/p}^{\infty} N(\varepsilon)\, d\varepsilon - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(RT)^n}{n!} N^{(n-1)}(\varepsilon = RT\, ln\, a/p) \int_{-\infty}^{+\infty} x^n g'(x)\, dx \qquad (23)$$

L'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n g'(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2}\, dx$$

peut être évaluée par développement en série, et l'on trouve finalement :

$$\theta = \int_{RT\ ln\ a/p}^{\infty} N(\varepsilon)\, d\theta - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (RT)^{2n} N^{(2n-1)}(\varepsilon = RT\, ln\, a/p) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^{2n}} \qquad (24)$$

Pour les fonctions de distribution qui varient lentement dans l'intervalle d'intégration, comme suppose Roginski, les dérivées successives $N^{(2n-1)}$ $(\varepsilon = RT\ ln\ a/p)$ sont proches de zéro, et on a approximativement :

$$\theta = \int_{RT\ ln\ a/p}^{\infty} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (25)$$

Dérivant l'expression (25) par rapport à sa limite inférieure d'intégration nous obtenons la formule de Roginski [5].

De cette façon, la solution approchée de Roginski est un cas particulier de la solution générale de l'équation intégrale proposée par Sips.

Cependant l'équation intégrale telle que la proposée Sips a été objet de plusieurs critiques, particulièrement à cause des limites d'intégration utilisées. En effet, Sips étend l'intégration aux valeurs négatives de l'énergie d'adsorption, qui ne correspondent pas à une réalité physique (*).

Néanmoins, nous démontrerons que nous pouvons considérer l'équation intégrale (9), et obtenir par la méthode de Sips, ou en particulier par celle de Roginski, une solution approchée du problème, valable dans le domaine de faibles pressions ou concentrations ou de faibles recouvrements de la surface.

En effet, considérons l'équation (1), l'intégration s'étendant à toute valeur positive de l'énergie d'adsorption.

$$\theta(p) = \int_0^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{a}{p} e^{-\varepsilon/RT}} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (26)$$

Effectuant les mêmes opérations de (14) à (21) on arrive au développement :

$$\theta = F(\infty) - F(RT\ ln\ a/p) \int_0^{\infty} g'(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(RT)^n}{n!} N^{(n-1)}(\varepsilon) = RT\ ln\ a/p) \int_{-ln\ a/p}^{\infty} x^n g'(x)\, dx \qquad (27)$$

Or :

$$\int_0^{\infty} g'(\varepsilon)\, d\varepsilon = g(\infty) - g(0) = \frac{1}{1 + \frac{p}{a}} \qquad (28)$$

Considérons p assez petit de façon que l'expression (28) soit approximativement égale à l'unité. Dans ces conditions, l'intégrant :

$$x^n g'(x) = x^n \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2}$$

lui aussi est petit pour $x = -ln\ a/p$. Comme cet intégrant tend rapidement vers zéro quand x tend

(*) Dans un article postérieur Sips [8] a montré qu'on peut appliquer la transformation de Stieljes à l'équation intégrale ayant comme limites 0 et $+\infty$. Cette possibilité reste néanmoins soumise à de sévères restrictions sur la forme de la fonction qui traduit l'isotherme d'adsorption $\theta(p)$.

vers $-\infty$, nous pouvons substituer la limite inférieure d'intégration $-ln\ a/p$ par $-\infty$ avec une erreur pratiquement négligeable (*).

De cette façon, pour les faibles valeurs de p, l'expression (27) est pratiquement équivalente à l'expression (23), donc les équations intégrales (9) et (26) sont approximativement égales.

Nous arrivons ainsi à la conclusion que la méthode de Sips appliquée à l'équation intégrale (9), permet de déduire la forme approchée de la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption dans le domaine de faibles pressions ou concentrations. Dans ces mêmes conditions, et avec les restrictions indiquées sur la forme de la fonction de distribution, la méthode de Roginski donne aussi une solution approchée du problème.

Dans un article précédent [10] nous avons indiqué l'interprétation statistique de l'isotherme de Freudnlich par un procédé équivalent à celui de Sips. Nous donnerons maintenant l'interprétation statistique générale de l'approximation de Roginski.

En général, pour un recouvrement donné de la surface, à une température donnée, les centres d'énergie élevée seront presque tous occupés et les centres de faible énergie moins occupés. Pour les valeurs intermédiaires de l'énergie il y a un nombre appréciable de centres, d'une énergie donnée, occupés et vides.

Le degré de recouvrement des centres en fonction de leur énergie, à une température donnée, est exprimé par la fonction g (ε) (3). Comme nous l'avons montré, l'approximation de Roginski consiste à substituer g (c) par une autre fonction (4) qui est égale soit à zéro, soit à l'unité. Ceci revient évidement à évaluer le recouvrement de la surface comme si les centres d'une énergie donnée étaient entièrement occupés ou entièrement vides.

Cette approximation a une conséquence thermodynamique importante. A l'équilibre θ (p, T) est équivalent à $\theta\ (\overline{H} - T\overline{S})$, $\overline{H}$ et $\overline{S}$ étant respectivement l'enthalpie et l'entropie molaires des molécules adsorbées. En l'absence des interactions on a une contribution à cette entropie d'un terme configurationnel, l'entropie configurationnelle, dont l'expression est :

$$S_c = k \sum_i \log \frac{N_i\,!}{x_i\,!\ (N_i - x_i)\,!} \tag{30}$$

Ici N_i est le nombre de centres dont l'énergie est ε_i, et $x_i < N_i$ est le nombre de ces centres occupés par les molécules adsorbées. Or, dans l'approximation de Roginski x_i est nul ou égal à N_i, donc l'expression (30) est toujours égale à zéro. L'approximation de Roginski revient donc à annuler la partie configurationnelle de l'entropie des molécules adsorbées.

En dehors de leur intérêt pour les phénomènes d'adsorption des gaz, ces approximations peuvent s'appliquer aux phénomènes d'adsorption en solution, où l'on peut, par la méthode des indicateurs radioactifs, opérer à des concentrations extrêmement réduites.

Aussi, plusieurs méthodes de la radiochimie, telles que la coprécipitation, la chromatographie, les dépôts électrolytiques, sont basées sur la répartition du radio-élément entre une solution extrêmement diluée et une surface solide. Il est donc intéressant d'obtenir, par ces techniques, les isothermes de répartition dans ce domaine de concentration, lesquelles éventuellement pourront renseigner sur la structure énergétique des surfaces solides.

M. Haissinsky et ses collaborateurs [11] ont orienté dans cette voie les recherches sur l'électrochimie des radio-éléments en solution extrêmement diluée. Ils ont trouvé qu'aux très faibles recouvrements de la surface, la répartition de l'indicateur radioactif entre la solution et les cathodes de divers métaux obéit à l'isotherme de Freundlich, avec un exposant inférieur à l'unité. Ce résultat a été attribué à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode, caractérisée par une distribution exponentielle de l'énergie d'adsorption. Les considérations théoriques que nous avons discutées précédemment justifient donc cette interprétation.

Nous remercions le Professeur A. A. L. Zamith et M. Horacio Macedo pour les suggestions qu'ils nous ont apportées.

(*) Cette approximation est identique à celle employée dans l'intégration de l'équation de Fermi-Dirac pour un gaz électronique fortement dégénéré. Pour les détails des calculs, voir [9].

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. H. Fowler. — *Statistical Mechanics, Cambridge University Presse*, 1936.
(2) T. L. Hill. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 762.
(3) S. Z. Roginski. — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.* (1944), **45**, 61. Voir aussi J. G. Tolpin, G. S. John and E. Field. — « Contribution of Russian Scientists to Catalysis », dans *Advances in Catalysis*, vol. 5. *Academic Press* (1953).
(4) J. Zeldovitch. — *Acta Physicochim. U.R.S.S.* (1935), **1**, 961.
(5) G. Halsey et H. S. Taylor. — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 624.
(6) R. Sips. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 490.
(7) D. V. Widder. — *The Laplace Transform, Princeton University Press* (1946).
(8) R. Sips. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1024.
(9) Mayer and Mayer. — *Statistical Mechanics*, p. 380 ; J. Willey (1948).
(10) J. Danon et A. A. L. Zamith. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**, 260.
(11) M. Haissinsky. — *Experientia* (1952), **8**, 125.

SUR LE MÉCANISME DE L'ÉLECTROLUMINESCENCE ORGANIQUE

par André BERNANOSE
Faculté de Pharmacie de Nancy

Manuscrit reçu le 18-3-55

SOMMAIRE

Il est possible à partir de la mécanique ondulatoire de proposer un mécanisme pour l'émission de lumière que nous avons mise en évidence lorsque des pellicules cellulosiques fluorescentes sont soumises à des champs électriques alternatifs intenses.

Cette théorie permet de retrouver non seulement l'ordre de grandeur du phénomène, mais d'expliquer les lois précédemment découvertes. On suppose qu'il y a excitation directe des molécules, mais qu'en outre les molécules peuvent aussi être excitées par des électrons accélérés par le champ. Ce dernier aspect rapprocherait les cellules organiques des cellules électroluminescentes à base de substances inorganiques.

Introduction.

Nous avons eu la possibilité au laboratoire ces dernières années, avec nos collaborateurs, de mettre en évidence et de mesurer l'émission de lumière qui se produit lorsque des diélectriques de nature cellulosique (papier, cellophane), rendus fluorescents par teinture, étaient soumis à des champs électriques alternatifs intenses ([1] à [6]).

Les cellules électroluminescentes organiques étaient réalisées en interposant une feuille de papier à cigarettes, par exemple, entre une plaque d'aluminium et une feuille de mica mouillée à sa surface extérieure. Pour éviter toute effluve possible, de la paraffine fondue était interposée au montage entre le papier et les deux plaques.

Nous avons pu, grâce à l'installation photométrique du laboratoire, mesurer l'émission en fonction de la tension appliquée et vérifier que le spectre émis était le même que le spectre de fluorescence. Il est commode de rendre chimiquement le papier hydrophobe après teinture, mais ce n'est pas obligatoire si on le sort de l'étuve à l'instant du montage. Nous avons pu vérifier que la phosphorescence que présentait le papier dans ces conditions n'était nullement une condition indispensable à l'électroluminescence et que celle-ci se produisait dès que la substance était fluorescente.

De plus, une exposition préalable des cellules à la lumière conduisait à une véritable électrophotoluminescence ([1], [4]) : augmentation de la brillance à champ constant, décroissante exponentiellement en fonction du temps. Ce dernier aspect du phénomène n'a pas encore fait l'objet de mesures systématiques.

Le cas des phosphores anorganiques.

Le phénomène décrit semblerait, à première vue, devoir être rapproché de l'électroluminescence des « phosphores » anorganiques. Mais si des analogies expérimentales apparaissent, la nature même de la luminescence est certainement très différente. En effet les propriétés de luminescence des phosphores anorganiques sont intimement liées à l'état de cristallisation, alors que dans toutes nos expériences les molécules luminescentes sont dispersées dans un volume cellulosique, d'ailleurs lui-même inactif sous l'influence du champ tout au moins dans ce domaine de longueurs d'ondes. Comme dans les autres exemples de luminescence organique (fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence, etc...), le phénomène est lié à la structure moléculaire.

Nous laissons de côté d'ailleurs le cas de l'électroluminescence de cristaux de carbures d'hydrogène, signalé, mais non précisé, dans un brevet Sylvania ([7]).

Nous devons toutefois, pour faire une comparaison, rappeler les principales caractéristiques de l'électroluminescence anorganique.

Une étude générale sur le mécanisme de l'électroluminescence anorganique a été faite récemment par D. Curie ([8], [9]) à la lumière des données fournies par de nombreux auteurs.

L'action d'un champ sur un solide luminescent peut consister en une surillumination du corps ayant subi une photoexcitation : effet Gudden et Pohl ([10]), ou alors dans une excitation de la luminescence sous la seule action du champ : effet Destriau ([11], [12]), ou même dans une extinction de la photoluminescence [Destriau et Mattler ([13])].

On peut considérer ([8]) qu'il y a successivement :

1. arrivée des électrons dans la bande de conductibilité à partir de niveaux donneurs vidés par le champ ;

2. accélération de ces électrons suivant un processus analogue à celui de la rupture diélectrique ;

3. perte d'énergie de l'électron accéléré, par choc sur un centre, un piège ou un défaut.

On a prouvé, comme c'est aussi le cas pour nos luminescences, qu'il n'y a pas d'excitation par effluves. D. Curie rejette tout de suite l'hypothèse de l'excitation des centres par action directe du champ sur l'électron dans le centre luminogène, du fait, en particulier, que de nombreuses substances luminescentes, donc possédant des centres, mais mal cristallisées, ne présentent pas d'effet Destriau.

Quant à l'alimentation de la bande de conductibilité, elle peut s'expliquer, malgré la valeur relativement petite des champs utilisés, par l'existence notamment d'états électroniques de faible profondeur à la surface des cristaux, comme ceux qui interviennent dans la théorie des redresseurs et des transistors. Il s'agit alors d'impuretés, telles que celles qui résultent d'une oxydation superficielle de ZnS.

On comprend ainsi toute l'importance qui s'attache au mode de préparation du produit luminescent.

Comportement des cellules électroluminescentes organiques.

Si l'on compare maintenant le fonctionnement de nos cellules à celui des cellules à produits anorganiques, on est frappé par deux différences essentielles :

1. les cellules nécessitent des champs électriques plus élevés que les cellules minérales : 10^4 V/cm pour le seuil d'éclairement et à brillance égale des champs environ 10 à 100 fois plus élevés ;

2. il semble bien n'exister aucun facteur lié à la cristallisation pour les cellules organiques. Il s'agit d'une teinture et les résultats semblent parfaitement reproductibles quelle que soit la préparation à concentration donnée. Le spectre émis est celui de fluorescence avec parfois des traces du spectre de phosphorescence des très basses températures.

Nos cellules ne fonctionnent qu'avec des tensions alternatives et il est extrêmement difficile d'observer quelque lueur lorsque l'on applique ou que l'on supprime une tension continue. Ces caractères tendent à les rapprocher des cellules anorganiques.

Si l'on compare maintenant la loi de variation de brillance en fonction de la tension efficace appliquée V, on peut constater que les cellules organiques suivent assez bien la formule utilisée pour les cellules anorganiques :

$$B = f(V)\ e^{-b/V} \qquad (1)$$

avec f(V) croissant comme V^2.

Cette formule, due à Destriau, fait intervenir le libre parcours moyen des électrons dans la direction du champ avant perte de leur énergie :

$$b = \frac{h\nu}{\varepsilon \bar{\omega}_m} \qquad (2)$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence, ε la charge de l'électron et $\bar{\omega}_m$ le libre parcours.

Par conséquent, plus b est grand, plus $\bar{\omega}_m$ est petit et plus le seuil est élevé. C'est précisément ce qui constitue une des différences fondamentales entre les deux types de cellules. D. Curie ([9]) trouve ainsi pour les cellules organiques des valeurs de b de l'ordre de 10^6 V/cm (le champ étant de l'ordre de 10^5 V/cm), d'où un libre parcours moyen de 10^{-7} cm, au lieu de 10^{-5} dans ZnS et ZnO. Cette valeur est de l'ordre des dimensions moléculaires.

Excitation directe possible des molécules.

On est ainsi amené à se demander si, étant donnée la valeur élevée des champs avec lesquels on travaille, il ne pourrait pas se produire une excitation directe des niveaux électroniques des molécules fluorescentes par le champ électrique Λ appliqué suivant la direction Oz.

Nous rappelons ici quelques formules de la théorie quantique en nous limitant au cas de deux niveaux E_1 (niveau normal) et E_2 (niveau excité). La démonstration de ces formules sera trouvée dans l'ouvrage de Eyring ([14]).

Les états correspondants à ces deux niveaux sont caractérisés par deux fonctions d'état Φ_1 et Φ_2, solutions de l'équation des ondes, c'est-à-dire telles que :

$$H\Phi_1 = E_1\Phi_1 \quad \text{et} \quad H\Phi_2 = E_2\Phi_2 \qquad (3)$$

en désignant par H l'opérateur hamiltonien de la molécule.

L'action du champ Λ introduit une énergie de perturbation $-\varepsilon\Lambda z$ et l'équation des ondes devient :

$$(H - \varepsilon\Lambda z)\ \Phi = E\Phi \qquad (4)$$

Elle admet comme solution approchée :

$$\Phi = \Phi_1\ \frac{-\varepsilon\Lambda z_{1,2}}{E_1 - E_2}\ \Phi_2 \qquad (5)$$

où : $$z_{1,2} = \int \Phi_1^{x}\ z\ \Phi_2\ dr \qquad (6)$$

représente l'élément de matrice de la coordonnée z, relatif à la transition envisagée $1 \rightarrow 2$.

La relation (5) montre qu'après application du champ, on a une certaine probabilité p de trouver

la molécule dans l'état excité. Cette probabilité a pour expression :

$$p = \left(\frac{\varepsilon \Lambda z_{1,2}}{E_1 - E_2}\right)^2 = \frac{\Lambda^2 \mu_{1,2}^2}{(E_1 - E_2)^2} \qquad (7)$$

ceci en introduisant le moment de transition $\mu_{1,2}$.

Il en résulte que si l'on a N molécules dans la cellule, on peut considérer qu'à tout instant, le niveau 2 est occupé par un nombre de molécules égal à :

$$N_2 = pN = \frac{N \Lambda^2 \mu^2_{1,2}}{(E_1 - E_2)^2} \qquad (8)$$

La durée de vie moyenne dans l'état excité étant τ, l'intensité de la lumière émise par la cellule doit être, avec $(E_1 - E_2) = h\nu$:

$$I = \frac{N_2 \, h\nu}{\tau} = \frac{N \Lambda^2 \mu^2_{1,2}}{h\nu\tau} \qquad (9)$$

Cette formule permet donc de retrouver le facteur de proportionnalité au carré du champ électrique, ce qui correspond aux résultats expérimentaux.

Pour ce qui est maintenant du facteur $\mu_{1,2}$, il semble indiqué de l'exprimer en fonction de la durée de vie τ, quantité accessible aux mesures.

Ce moment de transition $\mu_{1,2}$ est lié à la force d'oscillation correspondante par la relation classique :

$$f_{1,2} = \frac{8\pi^2 \, m \, \nu}{3 \, h \, \varepsilon^2} \, \mu^2_{1,2} \qquad (10)$$

Par ailleurs, la durée de vie τ dans l'état excité dépend de $f_{1,2}$ par la relation :

$$f_{1,2} = \frac{3 \, m \, c^3}{8 \, \pi^2 \, \varepsilon^2 \, \nu^2 \, \tau} \qquad (11)$$

d'où il résulte que :

$$\mu_{1,2} = \frac{9}{64\pi^4} \, \frac{h\lambda^3}{\tau} \qquad (12)$$

Ainsi, l'énergie lumineuse rayonnée par seconde par la cellule est de :

$$W = \frac{N \, \mu_{1,2} \, \Lambda^2}{h\nu\tau} = \frac{9}{64\pi^4} \, \frac{N \, h \, \lambda^3}{h \, \nu \, \tau^2} \, \Lambda^2$$

$$W = \frac{9}{64\pi^4} \, \frac{N \, \lambda^4}{c \, \tau^2} \, \Lambda^2 \qquad (13)$$

On peut ainsi tenter une *application numérique approximative* de ces formules en partant de :

- $\lambda = 5.10^{-5}$ cm.
- $\tau = 10^{-7}$ s.
- V = 1.050 v appliqués à une cellule de 0,05 cm d'épaisseur, soit :
- $\Lambda = 2.100$ v/cm = 70 u.e. C.G.S.
- $h = 6{,}62.10^{-27}$ erg/s.

Dans nos cellules, la concentration de départ étant de l'ordre de 1/200.000, si l'on utilise 1/10 g de solution pour constituer la surface rayonnante, on fixe donc N molécules élémentaires correspondant à une substance de masse moléculaire de l'ordre de 200 g :

$$N = 10^{-1}. \, 10^{-5}. \, 10^{-2}. \, \frac{6{,}06.10^{23}}{4}$$

$$N = 6{,}06/4.10^{15} \text{ molécules.}$$

On peut supposer que dans ce phénomène, comme dans les autres phénomènes de luminescence, toutes les molécules excitées ne donnent pas lieu ensuite à une émission lumineuse, c'est-à-dire qu'en réalité l'émission W' est inférieure à W, avec un rendement ρ, tel que $W' = \rho W$.

Il semble raisonnable, par analogie avec la fluorescence, de poser $\rho = 0{,}1$. Dans ces conditions, l'émission est, avec les valeurs numériques adoptées, de :

$$W' = 1 \text{ erg/s.}$$

Notons, en passant, qu'avec les approximations faites, on trouve comme valeur pour le moment de transition, d'après la formule (12) :

$$\mu = 3.5. \, 10^{-18}$$

valeur acceptable.

L'expérience faite avec notre photomultiplicateur correspondait à un courant de sortie de l'ordre de 1μ A, ce qui, dans nos conditions d'emploi, correspondait environ à un flux de l'ordre de 2.10^{-11} W, c'est-à-dire en tenant compte de la position du récepteur par rapport à la source et des autres conditions géométriques du montage à une émission totale pour la source de 5.10^{-2} erg/s.

La valeur trouvée expérimentalement se trouve être inférieure à la valeur calculée. Toutefois, il ne faut pas attacher à cette différence une très grande importance étant donné que certains facteurs ont pu être estimés presque à une puissance de 10 près, en particulier le rendement ρ.

D'autre part, cette théorie n'a fait jusqu'à maintenant aucune différence entre les tensions continues et les tensions alternatives. En fait, elle correspondrait à un champ continu.

Or, l'expérience a montré qu'en champ continu il n'y avait aucune luminescence, alors qu'avec les champs alternatifs, on peut observer une luminescence qui est susceptible d'augmenter considérablement lorsque la fréquence augmente. Les expériences ont été faites à 50 et 400 périodes et il est possible d'observer une multiplication par 20 de la brillance pour la seconde fréquence dans certains cas.

On est ainsi amené à penser que dans nos cellules, la conductivité peut être notable.

Conductivité du diélectrique luminescent et hypothèse d'une ionisation des molécules.

Les milieux utilisés présentent une certaine conductivité que l'on peut apprécier en fonctionnement, d'après les oscillogrammes publiés (2).

De la valeur de $\text{tg}\varphi = 0{,}84$, on peut déduire à la fréquence 50 périodes, en prenant $K = 3$, que la résistivité est de l'ordre de $1{,}5.10^{10}$ ohm/cm.

La conséquence en est que le champ réel à l'intérieur du diélectrique luminescent est plus faible que celui que l'on attend de la différence de potentiel totale appliquée à la cellule.

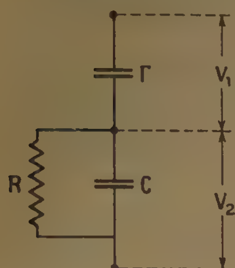


Fig. 1.

C'est cette conductivité qui permet notamment d'expliquer le rôle de la fréquence. Nous considérons pour cela une cellule électroluminescente organique comme un condensateur pratiquement sans fuite (mica et paraffine) Γ en série avec un condensateur à diélectrique conducteur C, R, selon le schéma de la figure 1.

Il correspond à ce schéma une impédance complexe Z :

$$Z = Z_1 + Z_2 = \frac{1}{j\omega\Gamma} + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \qquad (14)$$

Il en résulte pour valeur du potentiel agissant effectivement sur le diélectrique luminescent :

$$\left|\frac{V_2}{V}\right| = \left|\frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}\right| = \frac{1}{\left|1 + \frac{C}{\Gamma} - \frac{j}{\omega R\Gamma}\right|} \qquad (15)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{C}{\Gamma}\right)^2 + \frac{1}{\omega^2 R^2 \Gamma^2}}}$$

Cette formule correspond à une courbe représentée par la figure 2, qui indique la fraction utile du potentiel appliqué, en fonction de la fréquence f.

On voit donc que l'effet doit bien être nul pour un champ continu et qu'au départ, la courbe est assimilable à une droite de pente $R\Gamma$.

On aura une idée de l'importance de ce facteur en faisant une application numérique en se fixant une épaisseur de diélectrique luminescent de 1/10 mm l'épaisseur du reste du diélectrique (mica + paraffine) étant de 3/10 mm. Pour les dimensions de nos cellules, il y correspond sensiblement :

$$\begin{cases} C = 50.10^{-12} \text{farad.} \\ \Gamma = C/3. \\ R = 10^8 \text{ohm.} \end{cases}$$

Il y correspond une émission inférieure au moins à la moitié de celle calculée précédemment.

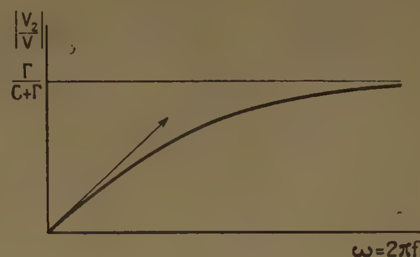


Fig. 2.

Cette conductibilité peut être due à la cellulose elle-même, qui peut, en particulier, retenir quelques traces d'eau malgré le traitement physique ou chimique subi, mais elle peut aussi provenir d'électrons émis par le corps luminescent qui subirait une certaine ionisation sous l'influence du champ. Il est impossible pour l'instant de préciser l'importance relative de chacun de ces deux facteurs.

Si l'ionisation de la substance prend une importance suffisante, on doit pouvoir observer que la conductivité augmente notablement avec le champ appliqué. Des montages en cours au laboratoire pour essayer de préciser ce point ne semblent pas pouvoir déceler ce phénomène, qui est petit encore pour nos tensions.

D'autre part, il semble bien que des cellules à diélectriques plus isolants que la cellulose présentent un meilleur rendement lumineux.

Même si l'ionisation ne joue pas un rôle considérable dans la conductivité, on est conduit à admettre son rôle dans la croissance de la brillance en fonction de la tension appliquée pour expliquer que les cellules électroluminescentes suivent, tout au moins dans certains cas, la formule 2. Etant donné l'ordre de grandeur des potentiels d'ionisation, le phénomène a également une probabilité raisonnable de se produire. D'ailleurs, nous avons été amené à supposer que dans certains cas, des réactions chimiques devaient se produire au cours du fonctionnement de la cellule dans le diélectrique.

Il resterait à expliquer l'électrophotoluminescence organique, mais là les données expérimentales sont trop pauvres encore. Elle est peut-être le fait aussi d'une transformation chimique lors de l'ionisation.

Conclusion.

La mécanique ondulatoire appliquée à l'action d'un champ électrique sur un diélectrique luminescent permet de calculer une émission de lumière d'un ordre de grandeur acceptable eu égard aux résultats

expérimentaux, ceci en ne considérant d'abord que l'excitation directe des molécules par le champ, mais en tenant compte de la conductivité du milieu. Mais on a tout lieu de penser qu'il se produit également une excitation par des électrons accélérés par le champ.

Moyennant ces hypothèses, on explique les lois de l'émission en fonction de la différence de potentiel appliquée et on trouve une certaine analogie formelle avec le cas des cellules électroluminescentes anorganiques, malgré la différence essentielle dans la nature même de la luminescence. En fait, les cellules électroluminescentes organiques présentent des seuils beaucoup plus élevés.

Etant donnée l'incertitude qui règne encore sur un grand nombre de valeurs numériques adoptées, la vérification consiste surtout à retrouver des ordres de grandeurs concordant avec ceux de l'expérience. A ce titre, le présent travail doit surtout être considéré comme une hypothèse de travail.

Cependant, outre qu'il a proposé une explication aux résultats expérimentaux, il permet d'expliquer d'autres faits, nouveaux ou qui n'avaient pas retenu notre attention.

1. La formule (13) montre qu'à champ égal, l'émission est proportionnelle à λ^4. Ceci explique le fait expérimental observé ([5]), que si le pouvoir fluorescent de l'astraphloxine FF est beaucoup plus faible que celui de la quinacrine, par contre les brillances d'électroluminescences sont relativement beaucoup moins différentes.

On peut espérer obtenir plus facilement des électroluminescences dans l'infra-rouge en disposant de corps fluorescents dans ce domaine. Mais à l'inverse, on peut aussi se demander si d'autres émissions dans l'ultra-violet ne seraient pas susceptibles de se produire à condition d'appliquer des champs suffisamment intenses. En particulier, ce phénomène pourrait peut-être expliquer certains cas de l'effet Reboul ([15]). De toute manière, il ne semble guère probable que dans nos cellules, ce soit l'émission ultraviolette qui soit à l'origine de l'émission visible par effet de fluorescence, l'émission ultraviolette n'ayant qu'une probabilité beaucoup plus faible de se produire que celle de l'émission visible.

2. Pour augmenter la brillance à tension donnée, on peut augmenter la résistivité du milieu pour mieux utiliser le champ. Mais les valeurs numériques ne semblent pas laisser espérer de grosses améliorations.

L'augmentation du nombre des molécules fluorescentes, c'est-à-dire de la concentration de la solution de départ, doit vraisemblablement, comme en fluorescence et en phosphorescence, conduire à un optimum.

On ne peut donc guère espérer que sur la présence dans le milieu d'états électroniques de faible profondeur dans d'autres substances présentes que l'on pourrait ajouter à cet effet, ce qui rapprocherait alors davantage les cellules organiques des cellules anorganiques.

Il resterait enfin à considérer l'action de la phosphorescence organique des substances employées, la théorie précédente n'ayant considéré que le cas de la fluorescence, mais celle-ci n'a qu'une importance minime à la température ordinaire.

Nous tenons pour terminer à exprimer tous nos remerciements à M. le Professeur Barriol dont les précieux conseils nous ont guidé dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bernanose A., Comte M. et Vouaux P. — *J. Chim. Phys.* 1953, **50**, 64.
(2) Bernanose A. et Vouaux P. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 261.
(3) Bernanose A. et Vouaux P. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, **20**, 962.
(4) Bernanose A. et Marquet G. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 255.
(5) Bernanose A. et Michon F. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 622.
(6) Bernanose A. — *Brit. J. applied Phys.*, 1954, suppl. nº 4, 54.
(7) Sylvania. — *Brevets français*, 1952, nº 1.022.100 et 1.022.220.
(8) Curie D. — *J. Phys. Radium.*, 1953, **14**, 510.
(9) Curie D. — *J. Phys. Radium.*, 1953, **14**, 672.
(10) Gudden B. et Pohl R. — *Z. Phys.*, 1920, **2**, 192.
(11) Destriau G. — *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 587.
(12) Destriau G. — *Phil. Mag.*, 1947, **38**, 700.
(13) Destriau G. — *J. Phys. Radium*, 1943, **4**, 32.
Destriau G. et Mattler. — *J. Phys. Radium*, 1948, **9**, 259.
(14) H. Eyring — *Quantum Chemistry*, 1949.
(15) G. Reboul — *J. Phys. Radium*, 1931, **2**, 86.

LA NOTION D'ACTIVITÉ DANS LES SOLUTIONS COLLOÏDALES.

par Mme A. DOBRY
Institut de Biologie Physico-chimique, Paris

Avec la collaboration technique
de Mme Vo-Dinh et Mlle Massip.

Manuscrit reçu le 18-3-55

SOMMAIRE

Sur quatre solutions colloïdales de composition chimique connue, j'ai mesuré à diverses concentrations :

1. la vitesse de migration électrophorétique des micelles et des ions compensateurs ; 2. l'activité électrométrique de tous les ions ordinaires en solution et dans le liquide en équilibre osmotique ; 3. la conductivité électrique ; 4. la pression osmotique.

J'assimile la particule colloïdale réelle à une particule fictive équivalente qui est libre dans son mouvement et entourée par les ions compensateurs également libres. J'admets que l'influence des interactions électrostatiques est la même sur la mobilité que sur l'activité ; ainsi, le nombre d'ions compensateurs « libres » est donné par l'activité.

Cette hypothèse donne des résultats conformes à l'expérience. Elle permet de calculer la conductivité d'une solution colloïdale et de prévoir le sens et la grandeur de la vitesse de migration des ions compensateurs à partir des données d'activité. Elle donne pour le nombre de charges de la particule colloïdale des chiffres concordants quel que soit le mode de calcul : à partir de la vitesse de migration, de la conductivité ou de l'activité, contrairement à la méthode usuelle qui conduit à des chiffres discordants.

Pour les solutions de corps à petites molécules, la notion thermodynamique d'activité est assez claire. Si les solutions ne sont pas trop concentrées, l'emploi de l'activité à la place de la concentration moléculaire n'introduit qu'une correction qui peut quelquefois être négligée. De plus, nous connaissons des théories qui permettent de calculer *a priori* l'activité en partant des propriétés des ions : même si elles ne sont pas parfaites, ces théories font comprendre pour quelles raisons l'activité diffère de la concentration. Elles relient d'une manière satisfaisante les propriétés thermodynamiques telles que la pression osmotique, et les propriétés électriques telles que les différences de potentiel et la conductivité.

Pour les solutions colloïdales la situation est tout autre. L'activité apparaît comme une grandeur sensiblement différente de la concentration, déjà à de très grandes dilutions. De plus, les relations numériques valables pour les petites molécules ne le sont plus généralement pour les très grosses. Depuis quelques années, ces divers problèmes ont été assez souvent examinés, mais généralement par la théorie : la base expérimentale manque. Pourtant, la théorie ne peut progresser que par une comparaison constante avec l'expérience.

Le présent mémoire traite des relations entre l'activité et la conductivité des solutions colloïdales minérales. Un second mémoire traitera des relations de l'activité avec les phénomènes qui dépendent de la présence d'une membrane, la pression osmotique et l'équilibre de Donnan.

Le mot *activité* désignera toujours la grandeur définie par les mesures électrométriques.

Situation actuelle.

Les propriétés de toute nature de la particule colloïdale dépendent essentiellement, comme celles de tout ion polyvalent, de sa valence, c'est-à-dire du nombre de charges qu'elle porte. Ce nombre peut être calculé de diverses manières en partant de données expérimentales :

1. Par dosage chimique de l'élément qui forme les ions compensateurs (*). Le nombre de ces ions étant connu ainsi que celui des particules colloïdales (déduit lui-même de leur grosseur) le nombre de charges portées par chacune est déterminé. Soit Z_t le chiffre ainsi obtenu.

2. Si la particule colloïdale est supposée entièrement libre au sein du liquide, sa charge peut se déduire de la vitesse électrophorétique et de la résistance visqueuse opposée à son mouvement. Pour une particule sphérique, cette résistance est donnée par la formule de Stokes. Soit $Z_{s\ t}$ le nombre de charges calculé ainsi.

3. La conductivité étant mesurée, la charge de la particule peut se déduire de ses dimensions et de sa vitesse de transport dans le champ électrique ; soit Z_Λ cette charge.

(*) *Gegenionen* en allemand, *counter-ions* en anglais.

Ces trois procédés de calcul étant tous logiques, on pourrait s'attendre à ce que les trois chiffres soient les mêmes. Or, il est connu depuis longtemps que le nombre Z_t obtenu par titrimétrie est supérieur au nombre Z_A obtenu par la conductivité et que celui-ci est lui-même souvent supérieur au nombre de STOKES Z_{st}. La confrontation se trouve en particulier dans le livre de PAULI et VALKO, *Elektrochemie der Kolloide*, p. 275, édition 1929.

On a reconnu depuis longtemps que la mobilité des particules colloïdales et de leurs ions compensateurs est fortement influencée par les interactions électrostatiques mutuelles entre ces deux espèces d'ions de charge opposée. Ces interactions freinent leur mobilité et tout se passe comme si la charge de la particule était diminuée par rapport à sa charge réelle. D'où il résulte que Z_{st} et Z_A doivent être plus petits que Z_t. Le calcul théorique de la mobilité n'a pas abouti jusqu'à présent, malgré des tentatives multiples de divers auteurs ([8]), à rendre compte quantitativement de ces forces de freinage ; de sorte que le rapport calculé entre Z_t, Z_A et Z_{st} n'est pas identique au rapport expérimental.

J'ai pensé que des relations plus exactes pourraient être obtenues en substituant partout les activités aux concentrations. L'idée que la charge efficace de la particule est équivalente à la valeur donnée par l'activité est une idée qui découle de la théorie de DEBYE. Mais l'application *a priori* de la théorie de DEBYE aux colloïdes est sujette à caution, puisqu'elle est déjà en défaut pour les solutions ordinaires à concentration relativement faible (supérieures à 10^{-2} molaires). Néanmoins, beaucoup d'auteurs l'ont admise sans preuve expérimentale et ont essayé d'expliquer les divergences observées en invoquant la faible valeur du coefficient d'activité des ions compensateurs [voir par exemple FUOSS ([1])]. Le but du présent mémoire est de soumettre cette conception à une épreuve expérimentale.

Partie expérimentale.

Les mesures ont été faites sur deux solutions d'hydroxyde de thorium et deux d'hydroxyde ferrique. Les premières étaient les mêmes qui avaient servi à l'étude de l'effet électrovisqueux [voir le mémoire sur l'hydroxyde de thorium colloïdal ([2])]. Celles d'hydroxyde de fer avaient été préparées par hydrolyse du chlorure à chaud, concentration sur ultrafiltre et dialyse ; d'abord contre une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis contre l'eau pure. La dialyse a été arrêtée quand la concentration de HCl était descendue à 1.10^{-4} N.

La vitesse de migration a été mesurée en solution homogène par la méthode pondérale. Le montage a été décrit antérieurement ([7]). L'intensité du courant variait selon la concentration de 45 à 14.10^{-6} amp. et la durée de l'électrophorèse était de 2 à 5 heures.

Les mesures d'activité sont les plus délicates. Des précautions ont dû être prises pour éviter la perturbation provenant de la diffusion des sels du pont. Une autre difficulté provient du dépôt du colloïde sur les électrodes, qui doivent être lavées à l'acide après chaque opération ; les écarts sont déterminés surtout par la variation de E_0 avant et après la mesure et atteignent parfois 1,5 millivolt, ce qui entraîne pour l'activité une marge d'erreur assez notable. Les potentiels ne devenaient constants qu'après une heure environ (ThO_2) ou de 2 à 4 heures (Fe_2O_3).

Variation du coefficient d'activité avec la dilution.

Pour pouvoir étudier le coefficient d'activité des ions compensateurs en fonction de la distance réciproque des micelles (ou autrement : de la compression mutuelle des couches doubles), il est nécessaire d'effectuer la dilution de sorte qu'une hydrolyse de la micelle soit exclue, sinon, par suite de l'hydrolyse, tout le chlore se transforme progressivement en acide chlorhydrique et le coefficient d'activité tend nécessairement vers l'unité. Il faut donc effectuer la dilution par le liquide intermicellaire et non par l'eau, comme l'a fait jadis PAULI. En plus, pour ne pas gêner l'expansion libre des couches doubles, il est préférable de travailler avec des sols très dialysés, contenant très peu d'électrolytes étrangers.

Chaque hydrosol doit être considéré séparément, car la variation du coefficient d'activité n'est pas nécessairement la même pour tous. J'ai étudié ceux d'hydroxyde de thorium et de fer dont la structure est différente. Pour les deux cas, l'ion compensateur est l'ion Cl^-.

Le coefficient d'activité des ions chlore $fa_{cl} = \frac{a_{cl}}{c_{cl}}$ se rapporte à la solution, c'est-à-dire au mélange des ions compensateurs et des ions chlore provenant de l'acide chlorhydrique. Or, il est important de connaître non seulement le coefficient d'activité de ce mélange des ions, mais aussi le coefficient d'activité des ions compensateurs seuls. Théoriquement, cette séparation n'est pas possible.

PAULI l'effectue néanmoins ([4 bis]) en posant :

$$fa_{cl\,(\text{colloïde})} = \frac{a_{cl} - a_H}{c_{cl} - .\,c_H}$$

dans laquelle a_{cl} et a_H sont les activités de Cl^- et de H^+ de la solution, tandis que c_{cl} et c_H sont les concentrations molaires.

M. AUDUBERT m'a fait remarquer que cette expression n'est pas correcte puisque : 1. les activités

ne sont pas additives et 2. elle est contraire au principe de la neutralité électrique, dès que les coefficients d'activité fa_{cl} et fa_{u} ne sont pas égaux.

Il faut remarquer que l'erreur commise est d'autant plus petite que a_{cl} est plus grand par rapport à a_{u} (ce qui est le cas dans mes solutions concentrées) ou que les coefficients d'activité fa_{cl} et fa_{u} sont peu différents (par exemple dans mes solutions très diluées). L'erreur commise est donc en général très petite. En ce qui concerne la première objection, il est exact que l'activité du mélange n'est pas égale à la somme des activités des constituants pris séparément. Mais en connaissant l'activité du mélange, on peut, faute de mieux, séparer arbitrairement l'activité mesurée en deux termes, en attribuant chaque terme à une partie des ions *dans le mélange.*

J'ai donc admis le mode de calcul de Pauli pour le coefficient d'activité des ions compensateurs, en lui attribuant uniquement une valeur pratique. Dans ce travail, j'ai considéré par conséquent deux coefficients d'activité différents des ions chlore, selon le problème envisagé : soit le coefficient d'activité de la totalité des ions chlore de la solution (pour le calcul de la conductivité et de la vitesse de migration globale du chlore), soit le coefficient d'activité des ions compensateurs (pour le calcul des nombres de charges par particule colloïdale).

En raison de la dilution de l'acide chlorhydrique (de 10^{-3} à 10^{-4} *n*), j'ai admis que sa concentration était égale à son activité mesurée à l'électrode de verre. Pour le thorium, les résultats sont donnés par la figure 1. Le coefficient d'activité augmente progressivement par dilution et tend nettement vers l'unité, et d'autant plus vite que la dialyse est plus poussée (hydrosol 2, concentration de HCl 1.10^{-4}). L'hydrosol reste à ces dilutions parfaitement stable ; il se comporte comme un polyélectrolyte. Dans un précédent travail (2), j'ai montré qu'il est formé, comme celui d'un polyélectrolyte organique, de filaments très minces. Ces filaments ne renferment pas de chlore occlus et tout le chlore devient libre aux grandes dilutions (de l'ordre de 0,5 % en poids) et en présence de très faibles quantités de HCl.

Les résultats relatifs à l'hydroxyde ferrique sont donnés par la figure 2.

Les coefficients d'activité augmentent avec la dilution, mais ne semblent pas tendre vers l'unité et restent toujours inférieurs à ceux du thorium. Ceci est sans doute en rapport avec la structure globulaire de la particule, qui contient du chlore occlus.

J'insiste sur ce que dans toutes ces mesures, la dilution a été faite avec le liquide intermicellaire en équilibre de dialyse avec l'hydrosol (sous une pression égale à la pression osmotique de cet hydrosol). On ne peut cependant pas affirmer que le degré d'hydrolyse était resté absolument constant, car la dilution et la reconcentration par ultrafiltration ne sont pas des opérations absolument réversibles.

On peut donc conclure que les valeurs du coefficient d'activité dépendent de trois facteurs, dont l'un est le degré d'expansion de la couche double (ou la concentration de la solution en colloïde), l'autre est l'aptitude de la micelle à immobiliser les ions compensateurs par inclusion, et le troisième est la quantité des électrolytes présents en solution.

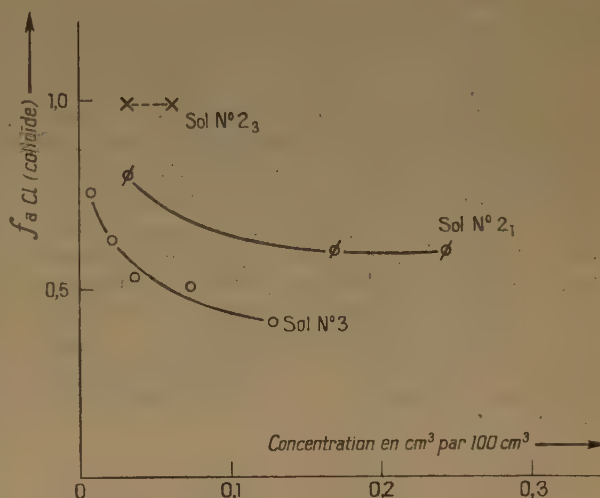


Fig. 1. — Variation du coefficient d'activité des ions compensateurs (Cl^-) dans les sols de thorine en fonction de la dilution.

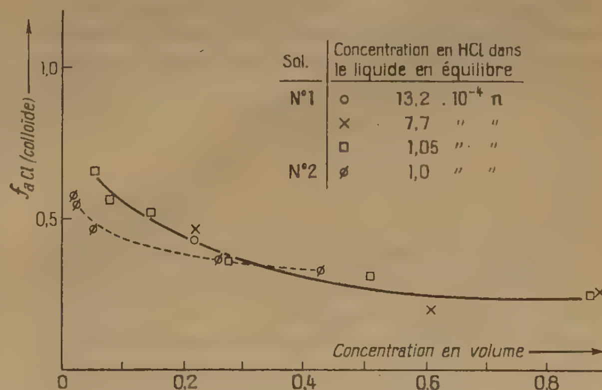


Fig. 2. — Variation du coefficient d'activité des ions compensateurs (Cl^-) en fonction de la dilution dans les solutions d'hydroxyde de fer.

Conductivité.

La conductivité d'une solution colloïdale minérale est la somme des conductivités des ions compensateurs, des particules et de l'électrolyte ordinaire toujours présent dans la solution. Pour interpréter les résultats, il faut pouvoir évaluer chacune de ces trois composantes ; ce qui, en toute rigueur, n'est pas possible sans hypothèse. Jusqu'à présent, on a employé deux méthodes.

1. On divise la conductivité en deux termes, dont l'un correspond à la quantité d'électricité transportée par la particule et l'autre à celle qui est transportée par tous les petits ions en solution.

2. On admet que la conductivité propre des micelles et de leurs ions compensateurs est la différence entre la conductivité totale et celle du liquide intermicellaire obtenu, par exemple, par ultrafiltration (DUCLAUX) ou par dosage d'électrolyte étranger dans la solution (PAULI). Cette méthode n'est pas rigoureuse car elle néglige les interactions entre toutes les particules chargées. Aussi, la première méthode est-elle préférable. Mais elle est beaucoup plus laborieuse, car comme nous allons le voir, elle nécessite en dehors des mesures de conductivité la connaissance de la vitesse de migration des particules à toutes les concentrations, et aussi celle de la vitesse de migration des petits ions qui n'est pas la même que dans les solutions ordinaires, par suite justement des interactions.

En raison sans doute de ces difficultés, cette première méthode n'a été jusqu'à présent employée qu'une fois dans un travail de TATTJE [3]. Les résultats de ce travail n'ayant été publiés dans aucun périodique, je n'en ai eu connaissance que grâce à l'indication donnée dans le livre *Colloïd Science*, édité par KRUYT (Amsterdam, 1952) et à la fin de mes propres expériences, faites sur le même principe. Il est regrettable que ce travail important, écrit en langue hollandaise, soit aussi difficilement accessible. Je serai amenée à en citer les résultats pour les comparer aux miens.

Hypothèse de base.

Le calcul de la conductivité d'une solution colloïdale ne peut pas s'effectuer (nous le verrons par la suite) de façon ordinaire, comme pour les électrolytes simples. Le but de ce mémoire est de montrer que ce calcul peut être fait, en admettant une hypothèse de base, dont je vais préciser la nature.

La mobilité des ions compensateurs dépend de l'interaction électrostatique exercée par la particule sur eux ; elle est par conséquent une fonction de la distance de chaque ion à la particule ; la mobilité totale n'est qu'une intégrale de toutes ces mobilités, prise de la distance de moindre approche jusqu'à l'infini. Cette expression est trop compliquée.

a) Je fais d'abord une simplification de cette expression, en introduisant une particule *fictive « équivalente »* qui est *libre dans son mouvement, entourée par les ions compensateurs également libres et qui est équivalente dans son ensemble à la particule réelle.* Libre dans son mouvement signifie qu'il n'existe plus de forces d'interaction entre cette particule fictive et les ions compensateurs et inversement.

b) Je fais ensuite une hypothèse, hypothèse de base de ce mémoire, à savoir : *l'influence des interactions est la même sur l'activité et sur la mobilité (ou la conductivité). Il en résulte que le nombre des ions compensateurs « libres » est donné par l'activité.*

J'insiste sur ce que dans mon hypothèse, le rapport des ions « libres » à la totalité des ions compensateurs n'est pas identique au degré de dissociation, comme cela a été souvent admis (voir par exemple HUIZENGA, GRIEGER et WALL, *J. am. chem. Soc.*, 1950, **72**, 2636). En effet, si l'activité n'était que l'expression de la fraction ionisée des ions compensateurs, la mobilité de ceux-ci serait quand même inférieure à la mobilité des ions « libres » par suite des interactions électrostatiques avec la particule. La différence entre l'activité et la concentration est due dans mon hypothèse uniquement aux effets d'interaction électrostatique. Cette hypothèse ne peut être vérifiée que par ses conséquences.

Calcul de la conductivité.

Les éléments qui conduisent l'électricité dans l'hydrosol sont :

1. Les ions chlore. Leur nombre se réduit d'après l'hypothèse au nombre des ions « libres », qui est donné par l'activité potentiométrique de la solution. Leur vitesse est celle des ions chlore ordinaires en solution infiniment diluée ($\Lambda_{Cl} = 65{,}5$).

2. Les ions H^+. Toutes les solutions sont acides. Je fais la même hypothèse que pour les ions chlore ; elle ne semble pas soulever de difficulté puisque l'acide chlorhydrique résultant de l'hydrolyse de la micelle peut être au point de vue électrique considéré comme une impureté, dont les propriétés s'ajoutent à celles des autres constituants.

3. La particule chargée. Sa conductivité est le produit de sa concentration équivalente par la vitesse de transport et par le faraday. En appliquant le principe de la neutralité électrique à la particule

fictive équivalente, on voit d'après mon hypothèse que la concentration équivalente de celle-ci est égale à la différence entre l'activité des ions chlore et l'activité des ions $H^{\cdot}$; en la désignant par n_{coll}, nous devons avoir :

$$n_{coll} = a_{cl} - a_{H}$$

La vitesse de transport n'est pas considérée comme une constante, comme on le fait pour les solutions ordinaires diluées ; elle doit être déterminée pour chaque solution soumise aux mesures de conductivité.

Je donne plus loin le détail des résultats obtenus de la vitesse de migration, en les comparant à ceux de Tattje.

concentrations (et non des activités). Ces résultats sont donnés par le tableau II.

Les différences sont considérables ; ce mode de calcul ne donne même pas une approximation.

A titre de vérification, les mêmes mesures et calculs ont été faits sur un hydrosol d'hydroxyde de thorium. Les résultats sont donnés par le tableau III. La concordance est la même. La précision est en moyenne un peu plus petite que pour le fer, parce que la vitesse de migration n'a été déterminée que pour une seule concentration de chacun des deux hydrosols employés. L'erreur possible pour les autres concentrations ne peut avoir qu'une influence négligeable ;

Tableau I

$Fe(OH)_3$ colloïdal. Première préparation

Concentration %	$f a_{cl}$	a_{cl}(*) 10^{-7}	a_H 10^{-7}	a_{coll} 10^{-7}	σ_H 10^{-6}	σ_{coll} 10^{-6}	σ_{cl} 10^{-6}	$\Sigma\sigma_{calc}$ 10^{-6}	σ_{obs} 10^{-6}
5,21	0,267	10,9	0,14	10,76	4,96	37	71,5	114	128,5
2,97	0,31	5,93	0,22	5,71	7,9	20,5	38,8	67	82
1,67	0,34	3,37	0,45	2,92	15,65	11,3	22,1	49	57
0,864	0,65	2,83	0,48	2,35	16,8	9,75	18,5	45	40
0,425	0,71	1,56	0,53	1,03	18,3	4,56	10,2	33	32

$Fe(OH)_3$ colloïdal. Deuxième préparation

Concentration %	$f a_{cl}$	a_{cl}(*) 10^{-7}	a_H 10^{-7}	a_{coll} 10^{-7}	σ_H 10^{-6}	σ_{coll} 10^{-6}	σ_{cl} 10^{-6}	$\Sigma\sigma_{calc}$ 10^{-6}	σ_{obs} 10^{-6}
6,84	0,29	12,9	0,032	12,87	1,2	48,8	84,6	135	140
2,22	0,31	8,3	0,121	8,18	4,6	33,3	54	92	108
1,36	0,40	6,1	0,15	5,93	5,2	25,7	40	71	71
0,267	0,51	1,9	0,48	1,42	16,8	7,4	12,4	37	36
0,20	0,60	1,93	0,52	1,41	18,2	7,9	12,6	39	37,5
0,14	0,65	1,73	0,54	1,19	18,9	6,75	11,3	37	33
0,11	0,70	1,62	0,66	0,96	23,1	5,7	10,6	39	35

(*) Par centimètre cube.

Comparaisons avec l'expérience.

La comparaison du calcul ainsi fait et de l'expérience est donné pour l'hydroxyde ferrique par le tableau I.

On voit que l'accord est très satisfaisant ; les écarts (dernières colonnes) ne dépassent pas ceux que l'on peut attendre en raison de la difficulté des mesures.

Pour juger du progrès réalisé, il suffit de faire la même comparaison entre les chiffres expérimentaux et ceux que l'on calculerait comme pour les solutions ordinaires diluées en partant des mobilités et des

puisque, comme nous le verrons par la suite, la vitesse de migration de la particule elle-même dépend relativement peu de la concentration.

Tableau II

Conc. %	c_{cl} 10^{-7}	σ_{cl}	σ_H 10^{-6}	σ_{coll}	σ_{calc}	σ_{obs} 10^{-6}
6,84	44,8	294	1,2	143	438	140
2,22	23,5	154	4,4	93,3	252	108
1,36	14,6	95,5	5,2	62,9	164	71
0,267	3,68	24,1	16,8	16,9	57,8	36
0,20	3,59	23,5	18,2	17,2	58,9	37,5
0,14	2,82	18,5	18,9	12,7	50	33
0,11	2,35	15,4	23,1	10,0	48,5	35

Tableau III

$Th(OH)_4$. Première préparation. Dialyse 6 *bis*

$\Lambda_H = 350$ $\Lambda_{Cl} = 65.5$ $\Lambda_{coll} = 40$

Concentr.	a_{Cl} 10^{-7}	a_H 10^{-7}	a_{coll} 10^{-7}	σ_{Cl} 10^{-5}	σ_H 10^{-5}	σ_{coll} 10^{-5}	$\Sigma\sigma$ calculé 10^{-5}	σ observée
0,628	22	0,76	21,2	14,4	2,65	8,05	25,1	25
0,41	12,5	1,18	11,3	8,2	4,12	4,3	16,6	20
0,26	8,2	1,78	6,4	5,36	6,2	2,44	14,0	14
0,13	6,0	2,09	3,9	3,94	7,3	1,48	12,7	13

$Th(OH)_4$. **Première préparation. Septième dialyse**

Λcoll. = 38

2,58	21	0,525	20,48	13,8	1,82	7,8	23,4	22,2
1,78	16,2	0,56	16,54	10,6	1,96	5,9	18,5	17,3
0,618	7,38	0,71	6,67	4,85	2,48	2,52	9,9	9,7
0,56	6,5	0,88	5,62	4,25	3,08	2,12	9,5	9,3
0,24	4,2	1,23	3,2	2,75	4,30	1.21	8,3	8,0

Vitesse de migration des particules.

Comme je l'ai dit, la vitesse de migration a été mesurée pour chaque concentration des hydrosols ; elle dépend en effet de cette concentration, contrairement à ce qui se produit pour les électrolytes ordinaires. Les figures 3 et 4 donnent les résultats obtenus pour les hydrosols d'hydroxyde ferrique. Les abscisses sont les racines cubiques des concentrations exprimées en millimoles du motif élémentaire [— FeO(OH) —], c'est-à-dire des nombres inversement proportionnels aux distances moyennes des particules; j'ai choisi ces unités pour pouvoir comparer les chiffres à ceux de Tattje. Les ordonnées sont les mobilités dans la figure 3 et les conductivités équivalentes dans la figure 4. On voit que celles-ci augmentent régulièrement à mesure que la concentration diminue. Il semble *a priori* bien probable que cette augmentation a une limite, mais les difficultés expérimentales ne permettent pas de définir cette limite. Les mêmes figures donnent aussi la mobilité des ions compensateurs, mesurée par dosage chimique du chlore total. Aux grandes concentrations, elle est négative, parce que le chlore en partie comprimé au voisinage de la micelle se rend comme elle à la cathode. Puis elle devient positive. Il semble qu'elle tende vers la mobilité normale des ions Cl dans les électrolytes ordinaires, mais ici encore, les difficultés expérimentales ne permettent pas de l'affirmer, les dosages portant sur des quantités trop petites.

Les figures 5 et 6 reproduisent les mesures analogues de Tattje sur des hydrosols de AgI ; suivant le mode de préparation, l'ion compensateur est H, Ba, ou Na. Dans les trois cas, la mobilité de l'ion compensateur suit la même marche que celle de Cl dans mes expériences et l'explication est la même. Celle de la particule augmente avec la dilution, quand celle-ci est faible, comme dans mes propres expériences, puis elle diminue à des concentrations que je n'ai pas pu atteindre. En dehors de ce point qui reste en suspens, la concordance des résultats est parfaite, bien que la constitution des hydrosols soit complètement différente.

Si nous admettons encore une fois que l'activité est équivalente à une fraction fictive des ions compensateurs qui a la mobilité libre, nous pouvons calculer la mobilité totale du chlore à partir de mesure de l'activité (ou inversement) par la formule simple :

$$U(\text{total}) = fa \,.\, U(\text{libre}) - (1 - fa)\, U(\text{colloïde})$$

La figure 7 donne la comparaison entre le calcul et l'expérience.

Cette variation de la mobilité *globale* de Cl est en assez bon accord avec les mesures d'activité. Dans les deux cas, nous voyons que le chlore s'écarte beaucoup de ses propriétés normales dans les solutions déjà très diluées (vers $1{,}5.10^{-4}$ *n* en Cl) et tend vers ses propriétés normales quand la dilution augmente indéfiniment. Cette variation est évidemment en rapport avec la compression de l'atmosphère ionique de la particule : en raison de cette compression, tout se passe comme si une partie des ions compensateurs cessait d'être ionisée.

Rapport de la conductivité particulaire à la conductivité totale.

Du point de vue de la théorie, il est intéressant de savoir quelle est la part de la particule dans la conductivité totale, c'est-à-dire quelle est la fraction de l'électricité qui est transportée par la particule, le reste l'étant par les ions compensateurs et l'ion H. Ces chiffres sont donnés par le tableau IV.

TABLEAU IV

Proportion Q de l'électricité transportée par la particule colloïdale

$Fe(OH)_3$ ... Sol n° 1 ...	conc. %	5,21	2,97	1,67	0,864	0,42	
	Q	0,32	0,305	0,23	0,22	0,14	
Sol n° 2 ...	conc. %	6,84	2,22	1,36	0,267	0,14	0,11
	Q	0,36	0,36	0,36	0,20	0,18	0,14
$Th(OH)_4$ ... Sol n° 1_6 ...	conc. %	0,628	0,41	0,26	0,13		
	Q	0,32	0,26	0,17	0,12		
Sol n° 3_2 ...	conc. %	1,238	0,718	0,368	0,208	0,097	
	Q	0,27	0,24	0,21	0,17	0,14	
Sol n° 1_7 ...	conc. %	2,58	1,78	0,618	0,56	0,24	
	Q	0,35	0,34	0,26	0,23	0,15	

Comme on pouvait le prévoir par ce qui précède, la part de la particule dans la conductivité totale diminue à mesure que la dilution augmente. Le maximum aux concentrations moyennes est 0,36 ; ainsi, la particule transporte environ un tiers de l'électricité et est, dans ces conditions, tout à fait assimilable à un ion ordinaire.

Nous constatons d'ailleurs une fois de plus que la valeur absolue de la vitesse de migration de la particule est très voisine de celle des petits ions.

Equivalent colloïdal.

C'est le chiffre qui exprime la composition brute de la micelle, c'est-à-dire le coefficient A de la formule brute :


$A[Th(OH)_2\text{-}O]\ ThO(OH)Cl$ ou $A[FeO(OH)]FeOCl$

Cet équivalent change nécessairement quand, comme l'ont fait plusieurs auteurs, la solution colloïdale est diluée avec de l'eau pure puisque l'équilibre entre la micelle et le liquide intermicellaire est troublé. Pour éviter cet effet, j'ai toujours pris soin de diluer avec une solution acide en équilibre (ultrafiltrat sous pression faible, maintenu plusieurs jours en contact avec l'hydrosol).

Théoriquement dans ces conditions, la dilution ne doit pas modifier la micelle. Mais pour éviter toute incertitude, j'ai déterminé par l'analyse pondérale

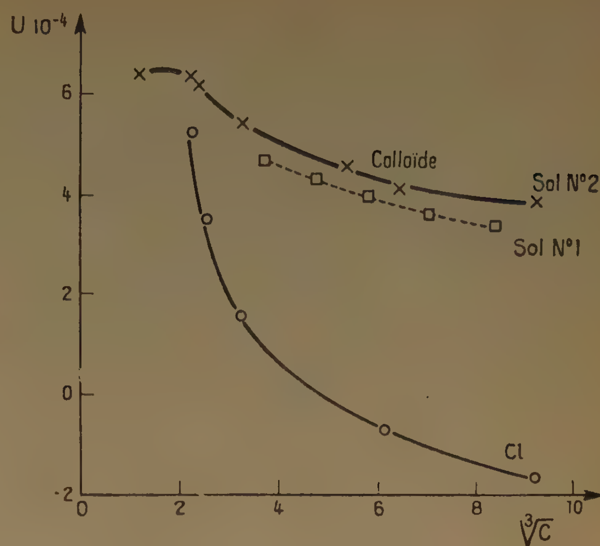


Fig. 3. — Vitesses de migration de la particule colloïdale (hydrooxyde de fer) et des ions compensateurs (Cl^-) en fonction de la racine cubique de la concentration en colloïde, exprimée en millimoles par litre du motif élémentaire — FeO(OH) —.

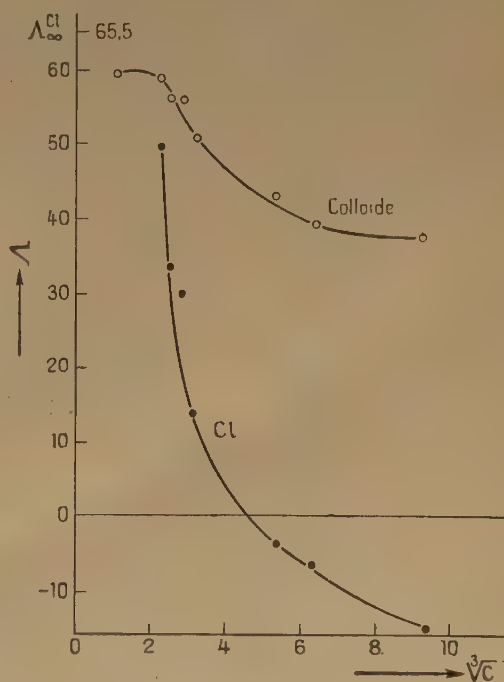


Fig. 4. — Conductivité équivalente du colloïde et des ions compensateurs (Cl) en fonction de la racine cubique de la concentration en colloïde, exprimée en millimoles par litre du motif élémentaire — Fe(OH)O —.

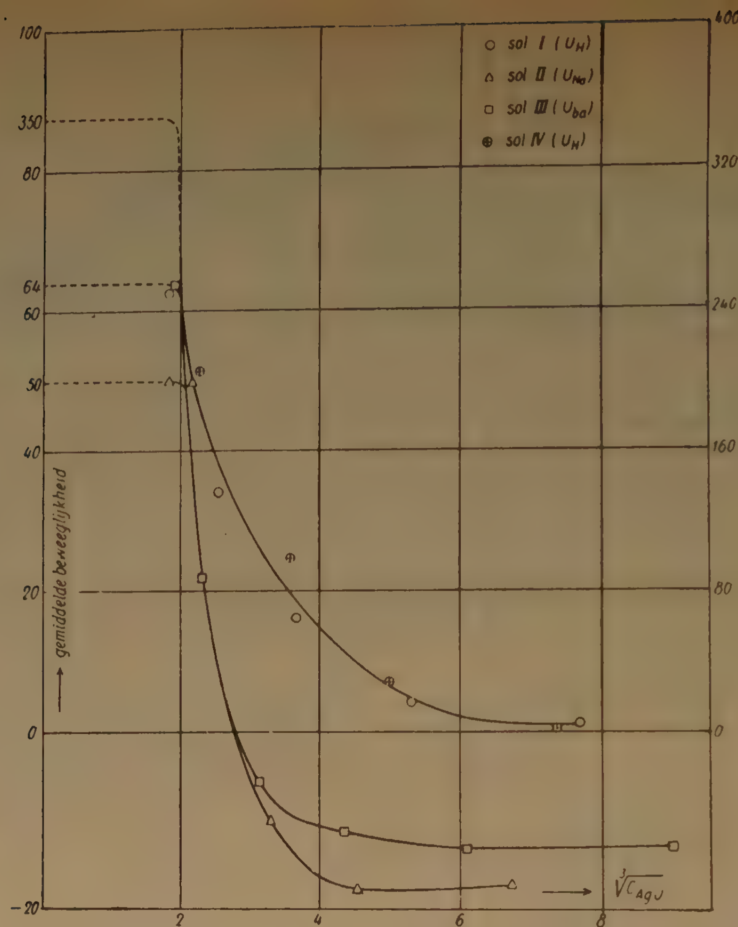


Fig. 5. — Conductivités équivalentes des ions compensateurs : H^+ (échelle des ordonnées à droite), Na^+ et Ba^{++} (échelle des ordonnées à gauche), d'après TATTJE.

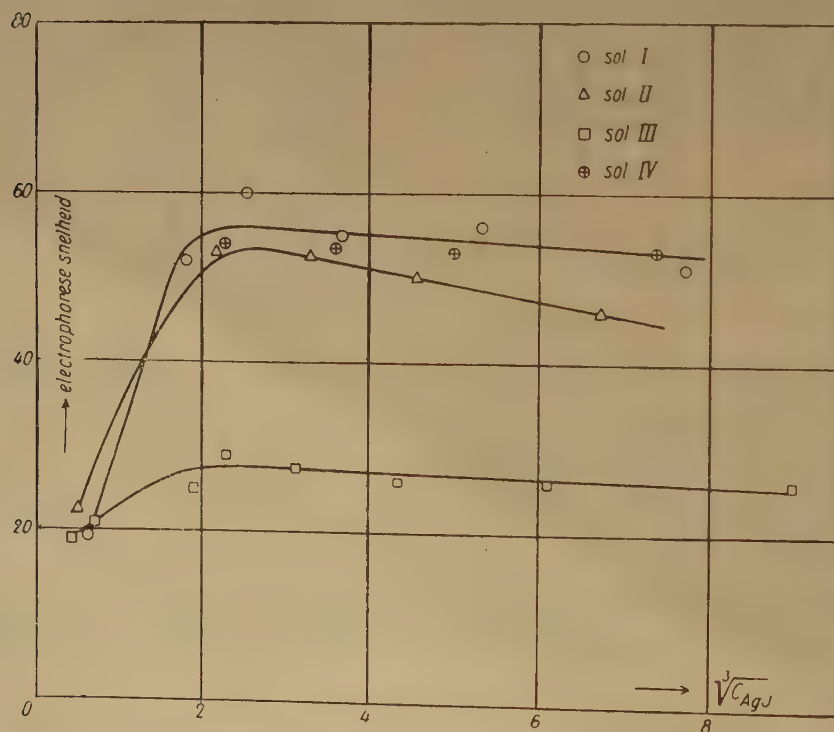


Fig. 6. — Vitesse de migration de AgI colloïdal, en fonction de la racine cubique de la concentration de AgI, exprimée en millimoles de AgI par litre (d'après TATTJE).

l'équivalent colloïdal de toutes les solutions étudiées aux diverses concentrations. Le calcul a été fait de la manière ordinaire : la composition globale de l'hydrosol étant connue par analyse pondérale, on retranche les éléments contenus dans le liquide intermicellaire (ici l'acide chlorhydrique en *solution*), qui ne fait pas partie de la micelle. En raison de sa très faible concentration, j'ai admis que celle-ci était égale à l'activité électrométrique mesurée par l'électrode en verre.

Le chlore a été dosé par $AgNO_3$ potentiométriquement avec l'électrode d'argent après dissolution de la particule dans l'acide nitrique.

Les résultats sont donnés par le tableau V.

TABLEAU V

Hydroxyde de thorium	Conc. %	HCl ext. $n.10^{-4}$	Equivalent A
Sol. n° 1 (VI)	0,628	6,08	5,7
	0,41	5,52	6,4
	0,26	4,48	7,5
	0,13	4,32	7,5
(VII)	2,58	3,2	27
	1,78	2,8	26
	0,62	2,35	23
	0,56	2,56	24
Sol. n° 2 (I)	1,75	10,75	10
	0,84	9,55	8
	0,247	7,1	8
	0,226	7,0	7
(III)	0,712	4,46	16
	0,423	4,48	17
	0,226	4,78	13
Sol. n° 3 (II)	1,238	1,66	21
	0,718	1,26	25
	0,368	1,26	24
	0,208	1,26	20
Hydroxyde de fer			
Sol. n° 1 (V)	5,21	1,05	163
	2,97	1,1	195
	1,674	1,35	220
	0,864	1,26	238
	0,425	1,05	275
Sol. n° 2 (VIII)	2,22	1,0	109
	1,36	1,0	112
	0,267	1,0	103
	0,14	1,0	109
	0,11	1,0	109
(IX)	6,84	0,7	190

Pour certaines solutions (II, VII, VIII), l'équivalent est effectivement indépendant de la concentration. Dans un cas seulement (hydroxyde de fer, 1re préparation), les nombres vont en augmentant régulièrement avec la dilution. Les solutions dans cette série n'ont été analysées que 18 à 30 jours après la dilution. Le vieillissement a eu le temps de se manifester et avec un degré d'autant plus grand que la solution a été plus diluée. Aussi, les coefficients d'activité varient en fonction de ce degré de vieillissement. Par contre, les solutions analogues (2e préparation d'hydroxyde de fer) ont été analysées au plus tard deux jours après la dilution et l'équivalent a été trouvé constant.

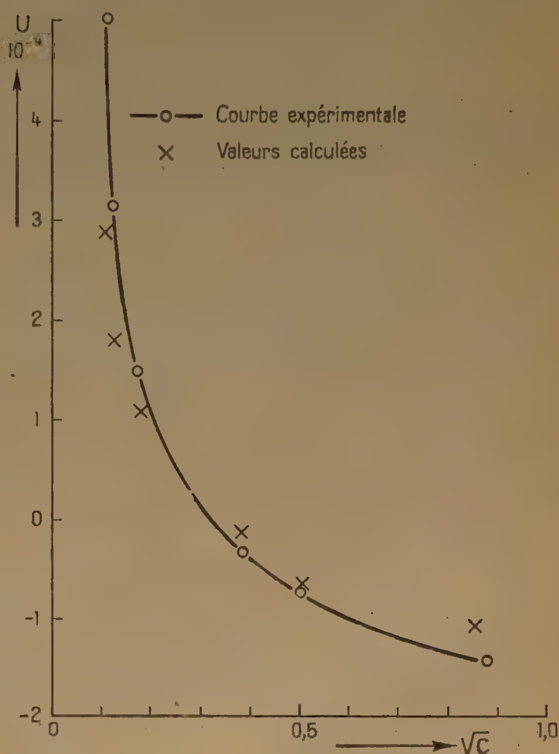


Fig. 7. — Comparaison entre les vitesses expérimentales et calculées de la migration globale de chlore.

Nombre de charges de la particule.

Ce nombre est ce que l'on peut appeler la valence de la particule. Il intervient dans toutes les théories, sous ce nom ou sous un autre, et il est aussi nécessaire de le connaître que de connaître le degré de polymérisation d'une macromolécule.

Pour le connaître, il faut savoir quelle est la masse de la particule élémentaire. Celle-ci peut être atteinte

par plusieurs méthodes ; je donne à titre d'exemple le mode de calcul pour une des solutions (hydroxyde ferrique ; concentration pondérale 0,86 %).

a) La photographie électronique montre que les particules sont sphériques et ont un rayon moyen de 40 Å. Pour la densité 5,24, le poids moléculaire est 850.000.

D'après l'analyse chimique, la formule brute de la micelle est :



ce qui donne un poids équivalent 21.150 pour un atome Cl. Mais comme le coefficient d'activité du chlore est seulement $f a_{cl}$(colloïde) = 0,52, la formule électrochimique véritable est :



ce qui donne un poids équivalent 41.000 pour un ion Cl. Le nombre de charges est le quotient de 850.000 par 41.000, soit 21. Je le désignerai par Z_a (l'indice *a* rappelant que le calcul est fondé sur la mesure de l'activité).

b) Si nous négligeons l'action sur la particule du champ électrique engendré par les ions compensateurs, son mouvement dans le champ électrique sera simplement celui d'une particule indépendante et pourra, si on la suppose sphérique, être calculé par la formule de STOKES en fonction de la vitesse de migration et de son rayon. La vitesse est $4,3.10^{-4}$cm $V^{-1}sec^{-1}$; le rayon par photographie électronique 40 Å. Le calcul donne un nombre de charges égal à 20 ; je le désignerai par Z_{st} (STOKES).

c) La conductivité de la particule et des ions compensateurs est $2,22.10^{-5}$. Les vitesses de migration du chlore et de la micelle étant connues, on en déduit que la concentration des ions est $2,07.10^{-4}$ pour une concentration pondérale totale de 8,64 g par litre ; ce qui conduit à un poids équivalent à 41.700. Le poids moléculaire étant 850.000 (photo électronique), le nombre de charges est 20. Je le désignerai par Z_Λ.

On remarquera que le calcul *c*) se réduit au calcul *a*) si l'on admet que la conductivité correspond à l'activité des ions compensateurs, comme cela a été établi dans la première partie de ce travail. La concordance entre Z_a et Z_Λ était donc nécessaire.

d) Enfin, on peut supposer que la micelle est entièrement ionisée, que tout le chlore participe à la conduction de l'électricité et que, par suite, le nombre de charges est égal au nombre des atomes de chlore. Connaissant le poids de celle-ci, on en tire le nombre de charges que je désignerai par Z_t et qui est égal à 40.

Les résultats obtenus pour deux hydrosols ferriques sont donnés par le tableau VI.

TABLEAU VI

Comparaison des nombres de charges Z et des poids équivalents P obtenus par les diverses méthodes

$Fe(OH)_3$ colloïdal

Première préparation ; diamètre moyen des particules 80 Å

Conc. %	Z_t	Z_a	Z_Λ	Z_{st}	P_t	P_a	P_Λ	P_{st}
5,21	58,4	15,2	20,0	16,3	14.530	56.000	42.500	52.200
2,97	48,9	14,7	20,65	17,6	17.400	57.900	41.200	48.300
1,67	43,4	17,4	19,7	18,0	19.600	48.800	43.200	47.200
0,864	40,0	20,8	19,6	20,3	21.200	40.900	43.400	41.900
0,42	34,7	22,2	22,2	21,7	24.500	38.300	38.300	39.200

Deuxième préparation ; diamètre moyen des particules 64 Å

Conc. %	Z_t	Z_a	Z_Λ	Z_{st}	P_t	P_a	P_Λ	P_{st}
2,22	44,8	13,8	19,4	15,7	9.700	31.500	22.300	27.700
1,36	43,7	17,6	19,4	16,9	9.950	24.600	22.400	25.700
0,267	47,5	21,0	24,2	20,4	9.150	20.700	19.950	21.300
0,14	44,8	24,1	25,2	22,4	9.700	17.950	17.200	19.400
0,11	44,8	25,6	26,2	23,2	9.700	16.850	16.550	18.700

Comme il fallait s'y attendre, les valeurs Z_t sont toujours plus grandes que les autres : la différence tient à ce que l'ionisation n'est pas totale, comme il est connu depuis longtemps. La différence est cependant moins grande que dans le tableau de PAULI et VALKO (4). Ceci tient sans doute à ce que les hydrosols employés ayant été dialysés très longtemps, sont privés d'électrolytes ordinaires de telle manière que les coefficients d'activité sont notables, surtout aux faibles concentrations.

L'accord entre les valeurs Z_a, Z_{st} et Z_Λ est assez bon et cet accord n'est pas surprenant, car avec l'hypothèse faite, les effets d'interaction électrostatique sont éliminés dans les trois cas.

Discussion.

Un grand effort a été accompli récemment par OVERBEEK (5) en vue de donner une base quantitative à la théorie générale des colloïdes minéraux. Je comparerai donc mes résultats expérimentaux avec ceux que permet de prévoir la théorie d'OVERBEEK (6), reposant surtout sur le principe du freinage électrophorétique. Elle aboutit pour la vitesse de migration à une formule complexe qui peut être résumée ainsi :

$$U = f(\varkappa, a\zeta) = \frac{D\,\zeta}{6\,\pi\,\eta}\,(f_1 - f_3 - f_4)$$

où $\varkappa$ est la fonction caractéristique de DEBYE, D la

constante diélectrique du milieu, a le rayon de la particule, ζ son potentiel électrocinétique et η la viscosité du solvant ; ensuite f_1 est une fonction de $\varkappa$ et de a ; f_3 et f_4 sont des fonctions de mêmes grandeurs et de $\left(\frac{\zeta e}{\mathrm{T}k}\right)^2$.

Cette formule est entièrement calculable en fonction des données expérimentales. Les deux derniers termes représentent l'apport de ce qu'OVERBEEK appelle les forces de relaxation ; si on les supprime, la formule devient identique à celle de HENRY.

La comparaison du calcul fait selon cette formule avec l'expérience est donnée par les tableaux VII et VIII. J'y ai fait entrer de plus la valeur de la vitesse de migration, calculée simplement d'après la formule de STOKES en fonction du rayon de la particule (photographie électronique) et de la charge totale électrique Z_t. Cette vitesse est celle que les particules auraient s'il n'y avait pas d'interactions électrostatiques.

Nous voyons que la théorie d'OVERBEEK donne bien le sens général des variations : la vitesse de migration décroît quand la concentration augmente. Mais tandis que les valeurs calculées pour les concentrations faibles sont à peu près exactes, les valeurs pour les concentrations fortes sont beaucoup trop faibles et même deviennent négatives.

Par contre, les vitesses calculées d'après l'activité sont correctes à toutes concentrations. Ceci n'est pas un résultat nouveau : c'est une autre forme du résultat déjà signalé (p. 404), d'après lequel la conductivité peut se déduire de l'activité.

Comme il était prévu, les vitesses calculées d'après STOKES sont différentes des vitesses réelles, surtout aux fortes concentrations.

Ainsi, la théorie d'OVERBEEK sous sa forme actuelle rend compte des phénomènes qualitativement, mais non quantitativement. Cette théorie fait intervenir le rayon des particules, supposées sphériques. On peut se demander si le désaccord numérique ne proviendrait pas d'une erreur commise sur ce rayon.

J'ai donc refait les calculs de la vitesse de migration, en admettant un rayon de 38 Å au lieu de 32 Å et les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau IX.

TABLEAU VII

Calcul de la vitesse de migration d'après OVERBEEK
Première préparation de $Fe(OH)_3$; diamètre moyen des particules 80 Å

Concentration %	5,21	2,97	1,674	0,864	0,425
Z_t	58,4	48,9	43,4	40,0	34,7
$\varkappa a$	0,752	0,548	0,38	0,268	0,188
ζ volts	0,263	0,220	0,196	0,180	0,156
$f(\varkappa, a, \zeta)$	—0,374	0,0752	0,386	0,582	0,781
U STOKES	12,39	10,39	9,24	8,51	7,39
U OVERBEEK	—4,62	0,78	3,56	4,96	5,77
U observé	3,46	3,73	4,0	4,3	4,60
Freinage en % d'après :					
OVERBEEK	137	92,5	61,4	41,8	21,9
Activité	74	70	62	48	36
Observé	74,2	66	56,7	49,4	38

TABLEAU VIII

Deuxième préparation de $Fe(OH)_3$
Diamètre de particules 64 Å, sauf pour la solution de 6,84 % pour laquelle le diamètre est 85 Å

Concentration %	6,84	2,22	1,36	0,267	0,14	0,11
$\varkappa a$	0,86	0,482	0,373	0,184	0,157	0,147
Z_T	60,5	44,8	43,7	47,5	44,8	44,8
ζ volts	0,256	0,202	0,246	0,267	0,252	0,252
$f(\varkappa a, \zeta)$	— 0,428	— 0,158	0,0634	0,325	0,524	0,534
U observé 10^{-4}	3,93	4,18	4,50	5,42	5,88	6,15
U STOKES 10^{-4} (avec Z_T)	12,1	11,85	11,59	12,58	11,85	11,82
U OVERBEEK 10^{-4}	— 5,18	— 1,67	0,736	4,10	6,24	6,30
Freinage %						
Observé $= 1 - \frac{U_{obs}}{U_{st}}$	67,5	65	61	57	50	48
D'après l'activité $= 1 - fa$ coll.	71	69	60	56	46	43
D'après OVERBEEK	143	116	94	67,5	47,6	46,4

Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs observées deviennent encore plus grands. Ce n'est donc pas de ce côté qu'il faut chercher l'explication du désaccord.

Tableau IX

Conc. %	2,22	1,36	0,267	0,14	0,11
$\varkappa a$	0,573	0,442	0,219	0,186	0,175
ζ	0,387	0,377	0,408	0,387	0,387
$f(\varkappa a, \zeta)$	— 1,95	— 1,65	— 0,94	— 0,46	— 0,29
Freinage en %					
Observé	77	74,8	71,7	67,7	65,7
D'après :					
Overbeek	295	265	194	146	129
activité	69	60	56	46	43

Epaisseur efficace de la couche double.

Quand la concentration croît à partir de la dilution limite infinie, c'est-à-dire quand la distance moyenne entre les particules diminue, la vitesse de migration des ions compensateurs reste à peu près constante tant que cette distance est supérieure à un certain chiffre. Cette distance critique, au-dessous de laquelle les interactions des atmosphères ioniques deviennent appréciables, est le double de l'épaisseur « efficace » de la couche double. Pour l'hydroxyde de fer étudié dans ce travail, l'épaisseur « efficace » est environ 1.400 Å, alors que le rayon de la particule n'est que 40 Å. Ainsi, la micelle est très petite par rapport à son atmosphère ionique, au moins au degré de dialyse atteint.

J'exprime mes remerciements au Service Chimique de l'Etat et en particulier à M. Levavasseur à qui je dois les photographies électroniques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Fuoss R. M. — *J. of Polym. Sci.*, 1954, **12**, 185.
(2) Dobry A., Guinand S. et Mathieu-Sicaud A. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 501.
(3) Tattje P. H. E. — *Beweeglijkeiden van Ionen on het AgI Sol. Thèse Utrecht*, 1941.
(4) Pauli W. et Valko E. — *Elektrochemie der Kolloïde*. Edit. J. Springer, 1929.
(4 *bis*) *Idem*, p. 311.
(5) Verwey E. J. W. et Overbeek J. Th. G. — *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing C°, 1948.
(6) Overbeek J. Th. G. — *Theorie der Electrophorese. Thèse Utrecht*, 1941.
(7) Dobry A. — *J. Chim. Phys.*, 1938, **35**, 16.
(8) Voir la liste des travaux dans la thèse d'Overbeek, Utrecht, 1941, p. 31.

ACTION DU CALCIUM SUR L'HYDROLYSE TRYPSIQUE DE LA LACTOGLOBULINE

par Jeannine YON

Laboratoire de Biologie Physico-Chimique de la Faculté des Sciences

Manuscrit reçu le 31-3-55

SOMMAIRE

Dans ce travail, nous présentons une étude quantitative de l'action du calcium sur l'hydrolyse de la lactoglobuline par la trypsine. Nous déterminons les constantes d'affinité et de vitesse en présence et en absence de calcium. Nous donnons également les constantes thermodynamiques qui correspondent aux différentes réactions. Nous avons pu mettre en évidence une action inhibitrice du borate aux températures inférieures à 35°.

INTRODUCTION

Il résulte d'un ensemble de travaux relativement récents qu'il existe plusieurs types de liaisons entre un ion et une protéine, allant de la simple attraction coulombienne à la formation d'un complexe stable du type chélate. Avec les ions alcalino-terreux, la force de liaison est assez faible, il semble que l'on a principalement des liaisons salines. Mais ce type de liaison peut tout aussi bien entraîner des variations profondes dans les propriétés de la protéine par suite d'un changement dans la répartition des charges et dans l'hydratation de la molécule.

On comprend donc que, par suite d'une combinaison avec un ion, l'activité d'un enzyme soit susceptible de subir de profondes modifications. Des changements peuvent se manifester dans des sens assez différents. L'étude cinétique fera apparaître soit des variations d'affinité de l'enzyme pour son substrat, soit des variations dans l'énergie et l'entropie d'activation.

Dans les réactions de protéolyse, le problème est particulièrement complexe, puisque deux protéines sont en présence : l'enzyme et le substrat. Les possibilités d'interaction avec les ions sont donc accrues. Malgré cela, il nous a été possible d'étudier quantitativement l'action de plusieurs cations alcalins et alcalino-terreux sur l'hydrolyse trypsique de quelques protéines. Nous avons cherché à définir comment la fixation de cations par le substrat modifie son affinité pour l'enzyme, ainsi que les constantes thermodynamiques qui caractérisent les différents processus de la réaction.

I

PRÉPARATIONS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. Préparation des protéines utilisées.

Nous avons choisi un certain nombre de protéines cristallines susceptibles d'être digérées par la trypsine, soit à l'état natif, soit à l'état dénaturé : lactoglobuline, sérumalbumine, hémoglobine, caséine. Mais l'étude la plus importante a été effectuée avec la lactoglobuline.

1. Lactoglobuline.

Cette protéine peut être purifiée et cristallisée par deux méthodes différentes : celle de Sörensen et Sörensen [81] et celle de Palmer [75]. La comparaison des propriétés de la lactoglobuline obtenue par ces deux méthodes n'a montré aucune différence essentielle [20, 48]. Nous préparons cette protéine au laboratoire selon la méthode de Palmer, modifiée par Ogston [74] : on précipite les protéines du petit lait de vache par des concentrations appropriées de sulfate d'ammonium en ajustant, aux différentes étapes de la préparation, le pH du milieu par des dialyses successives : on obtient finalement de beaux cristaux de lactoglobuline. A l'heure actuelle, nous

utilisons une méthode encore plus simple qui consiste à précipiter directement la lactoglobuline, en amenant à 75 % de saturation en $SO_4(NH_4)_2$ le filtrat obtenu après filtration de la caséine ([17]). Les cristaux sont décantés, séchés sur Büchner, puis redissous dans ClNa 0,5 M, et par dialyse contre l'eau bidistillée, on obtient une première recristallisation. Généralement, on effectue deux fois cette opération. Toutefois, si un peu de pigment brun est entraîné au cours de la préparation, on dissout les cristaux dans le tampon acétate pH 5,2 au lieu de ClNa 0,5 M et l'on centrifuge ; dans ces conditions, le pigment brun est insoluble.

Après la deuxième recristallisation, les cristaux de lactoglobuline sont conservés à la glacière en suspension dans leur eau-mère. Pour chaque expérience, on en prélève une certaine quantité, et après centrifugation, on les dissout dans le tampon approprié. On rapproche cette solution du pH désiré en dialysant contre le tampon ; puis le pH est encore vérifié et ajusté à 0,02 pH près. La concentration de la lactoglobuline est obtenue par mesure de la densité optique à 280 mμ (le coefficient d'extinction à cette longueur d'onde est $E\,{}^{1\ \mathrm{mg/cm^3}}_{1\ \mathrm{cm}} = 0{,}93$ [9, 20]).

Nous avons adopté un poids moléculaire de 35.000.

Bien que la lactoglobuline présente aux environs du point isoélectrique deux composants en proportions variables ([59, 39, 3]), cette protéine, utilisée vers pH 7 ou 8, semble suffisamment homogène pour servir de substrat à la trypsine. En effet, quel que soit l'échantillon de lactoglobuline employé, et quel que soit le mode de conservation (cristaux lyophilisés ou cristaux conservés en suspension dans l'eau vers 2°), la reproductibilité des mesures est satisfaisante.

2. Sérumalbumine.

Le produit utilisé est la sérumalbumine Armour (fraction V) préparée selon la méthode de Cohn ([21]).

3. Hémoglobine.

L'hémoglobine employée pour nos expériences nous a été donnée par Mme Guastalla que nous remercions très vivement. La concentration de cette protéine est mesurée par lecture de la densité optique à 5.765 Å. A cette longueur d'onde, une densité D = 15,2 correspond à un milliéquivalent de fer par litre, soit 17 g de protéine, si l'on prend comme poids moléculaire 68.000 ([77]).

L'hémoglobine, qui doit être préalablement dénaturée pour subir l'attaque trypsique, a été traitée par l'urée suivant la technique d'Anson ([1, 2]).

4. Caséine.

La caséine soluble « Allen et Hanbury » a principalement servi à mesurer l'activité absolue de la trypsine suivant la méthode de Kunitz ([73]). De plus, nous l'avons utilisée pour comparer l'action des ions sur différentes protéines. Les solutions sont préparées selon le procédé de Kunitz ([73]). Un gramme de caséine est suspendu dans 100 centimètres cubes de tampon phosphate 0,1 M, pH 7,6, puis on chauffe 15 minutes dans l'eau bouillante. On filtre la solution et on la garde à la glacière avec un peu de toluène. La caséine ainsi préparée ne se conserve que trois ou quatre jours.

5. Trypsine.

Nous avons utilisé la trypsine cristalline « Worthington » qui contient 50 % de sulfate de magnésium. Elle est dissoute dans HCl M/100, puis dialysée exhaustivement contre ce même solvant afin d'éliminer le sel ; elle est conservée à la glacière et peut être utilisée sans perte sensible d'activité pendant huit à quinze jours. Sa concentration est mesurée par la valeur de la densité optique à 280 mμ ($E\,{}^{1\ \mathrm{mg/cm^3}}_{1\ \mathrm{cm}} = 1{,}37$ ([85, 86]); $E\,{}^{1\ \mathrm{mg/cm^3}}_{1\ \mathrm{cm}} = 1{,}88$ ([54]) ; c'est la première valeur que nous avons adoptée.

B. Techniques expérimentales.

Pour suivre la marche de la protéolyse, nous avons principalement utilisé deux procédés de dosages : une méthode titrimétrique qui permet le titrage des groupes basiques apparus au cours de la protéolyse, et une méthode spectrophotométrique après précipitation trichloracétique des protéines qui permet de suivre l'apparition d'acides aminés et de polypeptides.

1. Méthode titrimétrique de Linderström-Lang ([60]).

La dissociation des différents groupes d'un aminoacide ou d'une protéine change considérablement avec la constante diélectrique du milieu et un certain nombre de groupes dont le titrage est impossible dans l'eau deviennent facilement titrables dans des milieux de constante diélectrique plus faible (acétone ou alcool).

Considérons, en effet, le cas du titrage d'un groupe COO^- par HCl. Pour avoir une bonne précision dans le dosage, il doit rester, en fin de titrage, moins de 1 % des groupes titrables sous la forme

COO^-. Or, la plupart des amino-acides en solution aqueuse ont un pK de dissociation trop faible pour que ces conditions puissent être réalisées. Mais si l'on diminue la constante diélectrique du milieu, les forces d'attraction entre les charges de signes contraires COO^- et H^+ augmentent, par conséquent la dissociation diminue et le pK apparent devient plus élevé. Les conditions pour le titrage pourront donc se trouver réalisées.

Considérons maintenant les groupes aminés et les groupes carboxyles libres d'une protéine. Vers pH 7 ou 8, les groupes carboxyles sont tous sous la forme COO^-, et les groupes aminés se trouvant dans une région de pH inférieure à leur pK de dissociation (à condition toutefois qu'ils ne soient pas trop faiblement basiques) sont sous la forme NH_3^+. Lors du titrage par un acide, on titre donc les groupes carboxyles.

La méthode de Linderström-Lang consiste à titrer par HCl M/10 en solution alcoolique les groupes carboxyles apparus par suite de la rupture de liaisons peptidiques. L'indicateur utilisé est le rouge naphtyl (benzène-azo-naphtylamine) (*). Cet indicateur a une zone de virage très étroite : dans l'eau et dans l'acétone, il vire entre pH 3,7 et pH 5. On l'utilise en solution acétonique. Les amino-acides étant solubles dans l'acétone sous forme de chlorhydrates, on doit ajouter une certaine quantité d'HCl en solution alcoolique avant l'addition d'acétone. Par ailleurs, la protéolyse est effectuée vers pH 7 ou 8 et le dosage se fait entre pH 5 et 3,7. On titre un certain nombre de groupes sur la protéine non hydrolysée pour l'amener au pH de virage ; on appelle « valeur initiale de titrage » la quantité d'acide nécessaire à ce titrage. Cette quantité d'acide, ajoutée avant l'acétone, suffit à empêcher la précipitation.

Nous avons décrit le détail expérimental dans une publication antérieure ([56]).

Lors du titrage des solutions témoins (qui correspondent au temps zéro de la protéolyse), on ajoute l'acide en solution alcoolique correspondant à la valeur initiale de titrage avant d'ajouter la trypsine, et ceci afin d'empêcher l'hydrolyse. Pour chaque série d'expériences, on fait trois témoins de coloration de plus en plus intense et l'on fait tous les dosages en amenant la couleur à égalité avec chacun des trois témoins. La coloration reste stable pendant au moins une heure ([62]). Certains auteurs déterminent spectrophotométriquement le changement de couleur ([92]).

(*) Nous tenons à remercier M. Parrod qui a bien voulu préparer pour nous l'indicateur.

Le nombre de liaisons peptidiques détruites en fonction du temps correspond à un facteur près à la différence entre le dosage au temps t et le témoin.

La valeur initiale de titrage (que nous appelons V I) varie linéairement avec la concentration c de la protéine en solution, ce qui permet d'obtenir le nombre de groupes titrés par mole de protéine à un pH déterminé ; il est de 42 ± 2 pour la lactoglobuline en tampon borate pH 7, si nous admettons un poids moléculaire de 35.000. Nous verrons par la suite que le nombre de groupes titrés sur une protéine peut changer notablement si l'on ajoute des sels.

Cette méthode de dosage permet une bonne précision dans la mesure de la protéolyse. D'autre part, elle ne présente pas les inconvénients des méthodes de titrage aux pH alcalins, tels le titrage de Willstatter et Waldschmidt-Leitz ([88]) ; dans ces techniques, une erreur systématique peut intervenir par suite de l'absorption du CO_2 atmosphérique par les solutions alcalines (pH de titrage : 12). Bien que cette erreur puisse être réduite si l'on fait le dosage en atmosphère d'azote ([78]), un autre inconvénient subsiste : il peut se produire une dénaturation superficielle de l'enzyme suivie d'une précipitation, ce qui conduit à une diminution progressive de la couleur de l'indicateur (thymolphtaléine) interférant ainsi dans le dosage ([70]). La méthode de titrage en milieu acide, pH 4, ne présente aucun de ces inconvénients.

Toutes les solutions de protéines utilisées en tampon borate pH 7, peuvent être titrées de cette manière sans aucune difficulté.

Toutefois, un inconvénient peut venir limiter son application. Pour amener les solutions de pH 7 ou 8 à pH 4, la quantité d'acide nécessaire peut être considérable. Ceci se produit par exemple pour les solutions de lactoglobuline en tampon phosphate ; dans ce cas, par suite d'une valeur initiale de titrage trop forte, nous avons dû renoncer à cette technique et en adopter une plus adéquate. Nous avons utilisé la méthode spectrophotométrique après précipitation trichloracétique chaque fois que la méthode précédente ne pouvait convenir.

2. Méthode spectrophotométrique après précipitation trichloracétique.

La plupart des protéines sont précipitées par l'acide trichloracétique en solution aqueuse, alors que les acides aminés et certains polypeptides restent en solution. La détermination de la densité optique à 280 mμ dans le surnageant après centrifugation permet donc de suivre l'intensité de la protéolyse,

Nous utilisons cette méthode pour évaluer l'hydrolyse de la caséine lorsque nous mesurons l'activité absolue de la trypsine. A 2 centimètres cubes du mélange caséine-trypsine, on ajoute 3 centimètres cubes d'acide trichloracétique 5 %, qui arrête la protéolyse en même temps qu'elle précipite la fraction protéique non digérée. On laisse le précipité floculer pendant une heure à la température de la pièce, puis on centrifuge et l'on mesure la densité optique du surnageant à 280 mμ. Cette méthode donne des résultats quantitatifs avec la plupart des protéines, mais avec la lactoglobuline elle ne s'est pas révélée satisfaisante.

Dans ce dernier cas, on pouvait penser utiliser un mélange acétone-acide trichloracétique susceptible de précipiter totalement la protéine [47] ; mais par suite de l'absorption de l'acétone dans l'ultraviolet, la mesure spectrophotométrique devient impossible. Nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants en utilisant le mélange suivant :

— acide trichloracétique : 5 % ;
— alcool éthylique : 30 % ;
— eau 65 % ;

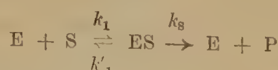
qui n'absorbe que faiblement dans l'ultraviolet. Nous avons comparé cette méthode avec la méthode classique en suivant l'hydrolyse de la caséine dans des conditions exactement identiques. On obtient les mêmes résultats par les deux méthodes. Et, comme nous le verrons plus loin, on retrouve la même constante de Michaelis pour le système lactoglobuline-trypsine à pH 7, par cette méthode et par la méthode de Linderström-Lang.

II

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE PROTÉOLYSE

A. Réactions enzymatiques en absence d'inhibiteurs : théorie de Henri-Michaelis.

D'après la loi quantitative de la cinétique enzymatique formulée par V. Henri [43], une réaction enzymatique comporte deux processus essentiels : la formation réversible d'un complexe entre l'enzyme et le substrat, et la dissociation irréversible de ce complexe pour donner naissance aux produits de la réaction suivant le schéma :



$$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_s}{\longrightarrow} E + P$$

E étant l'enzyme, S le substrat, ES le complexe intermédiaire et P les produits de réaction, k_1, k_1' et k_s les constantes spécifiques.

Cette théorie fut reprise plus tard par Michaelis et Menten [66], puis généralisée par Haldane [11, 41].

On obtient une équation des vitesses de la forme :

$$v = \frac{k_s\, e\, s}{K_m + s}$$

dans laquelle e, s représentent respectivement les concentrations totales de l'enzyme et du substrat ; K_m est la constante de Michaelis du système, elle est égale à $(k'_1 + k_s)/k_1$.

On obtient une réaction d'ordre zéro si K_m est très petit devant s et une réaction d'ordre 1 si K_m est très grand [28, 49].

Cette expression de la vitesse suppose que la concentration de l'enzyme est négligeable devant celle du substrat ($e \ll s$). C'est ce qui se passe, en effet, dans la plupart des réactions enzymatiques prises dans les conditions optima. Straus et Goldstein [84, 32] ont différencié les équations dans le cas où cette condition n'est pas réalisée.

Détermination des constantes.

Une réaction enzymatique est pratiquement définie, si l'on peut connaître d'une part la constante de Michaelis K_m qui, lorsque k_s est négligeable devant k'_1, représente la constante de dissociation du complexe (soit donc l'inverse de la constante d'affinité), d'autre part la constante de vitesse k_s. Cette dernière valeur se calcule à partir de la vitesse maximum V_m. En effet, on atteint la vitesse maximum lorsque tout l'enzyme est sous forme de complexe ES. Ce qui s'exprime en écrivant :

$$V_m = k_s\, e$$

L'équation des vitesses peut alors se mettre sous la forme :

$$v = \frac{V_m\, s}{K_m + s}$$

De préférence à celui de Michaelis [66], deux procédés sont actuellement utilisés pour la détermination des constantes : d'une part celui de Lineweaver [64], d'autre part celui de G. S. Eadie [25, 26]. Dans ce dernier, qui a été adopté ici, l'équation des vitesses est mise sous la forme :

$$v = V_m - K_m\, v/s$$

Si l'on porte v en fonction de v/s, on obtient une droite de pente $- K_m$, et dont l'intersection avec l'axe des ordonnées donne V_m.

B. Réactions enzymatiques en présence d'un inhibiteur.

Lorsqu'un inhibiteur intervient dans une réaction enzymatique, plusieurs possibilités peuvent se présenter. Il peut exercer une action soit sur l'enzyme, soit sur le substrat.

1. Fixation de l'inhibiteur sur l'enzyme.

Les différents types d'inhibition (compétitif, non compétitif, blocage du complexe intermédiaire) susceptibles de modifier le cours de la réaction ont été étudiés principalement par Lineweaver et Burk [64], puis par Ebersole, Guttentag et Wilson [27, 89].

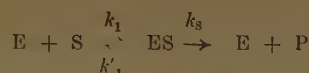
Lorsque l'inhibition peut être assimilée à l'un de ces types simples, l'étude des variations des constantes V'_m et K'_m, en fonction de la concentration de l'inhibiteur permet de distinguer la forme d'inhibition impliquée dans la réaction. La méthode la plus directe consiste à utiliser la représentation d'Eadie [25, 26, 46], la pente de la droite ainsi obtenue donnant directement la constante de Michaelis expérimentale ($-$ K'_m) et l'intersection avec l'axe des ordonnées donnant la vitesse maximum (V'_m) ; K_m et V_m représentent ces valeurs respectives en absence d'inhibiteur. Le tableau I résume les différentes possibilités (voir p. 418).

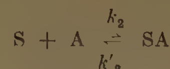
Par conséquent, il est relativement facile de déterminer le mode d'action d'un inhibiteur, à moins qu'un phénomène plus complexe n'intervienne dans la protéolyse.

2. Fixation de l'inhibiteur sur le substrat.

Les formules précédentes exprimant les différents types d'inhibition supposent qu'il n'y a qu'un groupe sensible sur la molécule d'enzyme. Elles s'appliquent encore s'il y a plusieurs groupes sensibles [63] à condition que les différents complexes continuent de se former molécule à molécule, ou bien si les groupes sont indépendants [dans ce cas, on doit discuter la signification des constantes [87]]. Nous avons cherché à établir des formules équivalentes lorsque l'inhibiteur se fixe non plus sur l'enzyme, mais sur le substrat.

a) *Inhibition compétitive.* — Nous exprimons maintenant qu'il y a compétition entre l'enzyme et l'inhibiteur. Nous appelons A l'inhibiteur lorsqu'il se fixe sur le substrat. Nous aurons le schéma suivant :


$$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E + P$$


$$S + A \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SA$$

(A) est la concentration de l'inhibiteur libre (qui est pratiquement égale à celle de l'inhibiteur total, celui-ci étant presque toujours en excès). Nous discuterons plus loin cette simplification. Nous appelons K_i la constante d'inhibition telle que $K_i = k'_2/k_2$. On aboutit à une équation des vitesses de la forme :

$$v = \frac{k_3\, e\, s}{K_m \left[1 + \frac{(A)}{K_i}\right] + s} \qquad (1)$$

Quand l'inhibition est compétitive, nous retrouvons une formule absolument semblable, que l'inhibiteur se fixe sur l'enzyme ou sur le substrat ; ce que l'on pouvait prévoir puisqu'il se fixe au point d'union de ces deux molécules.

b) *Inhibition non compétitive.* — On peut l'exprimer par le schéma suivant :


$$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E + P \qquad (1)$$


$$S + A \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SA \qquad (2)$$


$$ES + A \underset{k'_3}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} ESA \qquad (3)$$

dans lequel $K_i = k'_2/k_2 = k_3'/k_3$; on suppose que l'inhibiteur présente la même affinité pour le substrat seul que pour le complexe intermédiaire.

L'équation des vitesses devient :

$$v = \frac{k_3\, e\, s}{K_m + s} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(A)}{K_i}} \qquad (2)$$

De même que dans le cas de l'inhibition compétitive, nous retrouvons la même équation des vitesses que l'inhibiteur soit fixé sur l'enzyme ou sur le substrat. Par conséquent, si l'on peut établir préalablement sur laquelle de ces deux molécules se fixe l'inhibiteur, l'utilisation des formules permettra de déterminer la nature de l'inhibition dans l'un et l'autre cas, et la variation des constantes expéri-

mentales en fonction de la concentration de l'inhibiteur permettra de connaître le type d'inhibition impliqué dans la réaction (tableau I).

Indépendamment, nous sommes arrivés aux mêmes conclusions que Friendenwald et Maengwin-Davies ([30]).

mécanismes plus complexes que peut impliquer une telle réaction. Toutefois, l'hypothèse d'une inhibition par les produits de la réaction peut être éliminée. En effet, lorsque l'on ajoute dès le début de la protéolyse des quantités importantes de produits de réaction (de l'ordre de la concentration du substrat),

Tableau I

Forme d'inhibition	Pente K'_m	Intersection V'_m
Compétitive	$K'_m = K_m \left[1 + \frac{(I)}{K_i}\right]$	$V'_m = V_m$
Non compétitive	$K'_m = K_m$	$V'_m = V_m \left[1 + \frac{(I)}{K_i}\right]$
« Un competitive » ou blocage du complexe intermédiaire.	$K'_m = K_m \left[1 + \frac{(I)}{K_i}\right]$	$V'_m = V_m \left[1 + \frac{(I)}{K_i}\right]$

Il y a toutefois une différence dans les limites d'application de ces formules suivant que l'inhibiteur se fixe sur l'enzyme ou sur le substrat. En effet, nous avons admis, au cours de nos calculs, que l'inhibiteur se trouve toujours en excès, de sorte que la concentration de l'inhibiteur libre est assimilée à celle de l'inhibiteur total, ce qui est parfaitement légitime tant que la concentration de l'enzyme ou du substrat est très petite devant celle de l'inhibiteur. Or, la concentration du substrat étant généralement supérieure à celle de l'enzyme, la limite d'application des formules sera plus étroite dans le cas de la fixation de l'inhibiteur par le substrat. Au-delà de ces limites, on doit utiliser les équations établies par Straus et Goldstein ([32, 84]).

obtenus en ultrafiltrant l'hydrolysat de lactoglobuline à travers une membrane « Membranfilter Göttingen » de porosité « feinst », nous n'observons aucune inhibition. La lactoglobuline est utilisée sous sa forme native ; nous n'aurons pas à tenir compte dans ce travail du fait qu'elle subit peut-être avant l'attaque enzymatique une dénaturation catalysée ou non par la trypsine, comme le veut l'hypothèse de Linderström-Lang ([61]).

C. Cinétique de protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine.

Un certain nombre de protéines cristallines sont susceptibles d'être hydrolysées par la trypsine, soit à l'état natif, soit après dénaturation. Nous avons étudié la cinétique de protéolyse de quelques protéines et particulièrement de la lactoglobuline. Nous indiquons tout d'abord les résultats obtenus en tampon borate ([56]) ou en tampon phosphate sans addition d'autres ions que ceux du tampon, afin de les comparer à ceux que l'on obtient lorsqu'un cation différent intervient dans la protéolyse.

Nous donnerons simplement la constante de Michaelis expérimentale ainsi que la constante de vitesse k_s sans faire aucune hypothèse quant aux

L'activité protéinase de la trypsine s'exerce au voisinage des groupes arginine et lysine de la protéine ([4, 5, 6, 44, 45]). D'autre part, on trouve 35 liaisons peptidiques détruites par molécule de lactoglobuline après hydrolyse trypsique complète ([67]). Or, on peut être frappé par le fait que la lactoglobuline contient 29 lysines et 6 arginines d'après Cannan, Palmer et Kibrick ([14]) en admettant un poids moléculaire de 40.000 [d'autres auteurs trouvent un chiffre un peu plus élevé ([9, 10])], soit environ 35 points d'attaque possibles pour la trypsine. Il existe donc un accord excellent entre les résultats expérimentaux et les conditions qu'exigent la spécificité de la trypsine. C'est cette valeur N = 35 que nous avons utilisée pour établir la correspondance entre le nombre de liaisons peptidiques détruites que l'on obtient directement par le titrage et le nombre de molécules de lactoglobuline hydrolysées.

L'allure de la cinétique à pH 7 pour plusieurs concentrations de substrat et la détermination des constantes K_m et V_m d'après la représentation d'Eadie ont été données dans une publication antérieure [voir fig. 2 ([56])]. D'après plusieurs expériences,

la constante de MICHAELIS de ce système a une valeur moyenne de $1{,}8.10^{-4}$ M à pH 7,1 et à 35° C et k_s est égal à $1{,}9.10^{-5}$ liaisons peptidiques détruites par minute, par centimètre cube et par milligramme d'azote de l'enzyme dans les mêmes conditions. Dans la suite de ce travail, v_0, la vitesse initiale de protéolyse, sera toujours exprimée en liaisons peptidiques détruites par minute et par centimètre cube lorsque la protéolyse est mesurée par la méthode titrimétrique ; si l'on utilise la méthode spectrophotométrique, v_0 sera exprimé en valeur relative par la densité optique à 280 mμ par minute (D_{280} par min.) ; on peut aussi exprimer v_0 en valeur absolue en prenant comme coefficient d'extinction des produits d'hydrolyse de la lactoglobuline dans l'acide trichloracétique $\varepsilon = 1{,}0$ [55].

La valeur de K_m ne varie pratiquement pas avec la température [55]. La comparaison des constantes de MICHAELIS obtenues pour le même enzyme agissant sur divers substrats montre des différences importantes suivant la nature des substrats (dipeptides de synthèse, esters, protéines, etc.) :

Benzoyl-L-arginine méthyl ester	$0{,}8\ 10^{-4}$ M	[79]
Benzoyl-L-argininamide	$21\ 10^{-4}$ M à 25°	[42]
Benzoyl-L-tyrosinamide	$424\ 10^{-4}$ M	[49]
Benzoyl-L-tyrosine éthyl ester	$39\ 10^{-4}$ M	[49]
Sturine	$7{,}5\ 10^{-3}$ M	[11, 12]
Chymotrypsinogène	$1{,}3\ 10^{-3}$ M	[11, 12]
Lactoglobuline	$1{,}8\ 10^{-4}$ M	

Dans la mesure où ces diverses réactions suivent la loi de HENRI-MICHAELIS, les valeurs de $1/K_m$ donnent une idée de l'affinité de l'enzyme pour ces divers composés. La trypsine semble donc avoir une grande affinité pour la lactoglobuline.

III

ACTION DU CALCIUM

Depuis longtemps déjà, on avait observé que le calcium pouvait agir sur la trypsine [22]. En 1941, grâce au travail de MAC DONALD et KUNITZ [23], avec des produits purs et cristallisés, on a pu connaître quantitativement l'action du calcium sur la formation de la trypsine et de la protéine inactive à partir du trypsinogène. Mais l'action du calcium sur la trypsine ne se réduit pas à une augmentation de la vitesse de formation de cet enzyme à partir de son zymogène.

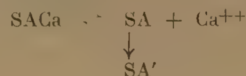
On sait que la trypsine existe sous une forme active en équilibre avec une forme inactive ; celle-ci résulterait d'une dénaturation de l'enzyme et serait digérée par la première : l'inactivation est rapide aux pH supérieurs à 6 [53, 54, 72, 73]. A l'heure actuelle, de nombreux travaux ont démontré le rôle protecteur du calcium contre l'inactivation de la trypsine aux pH alcalins.

GORINI [33] montre que le calcium augmente la stabilité de la trypsine et d'une protéine pouvant servir de substrat à cet enzyme. Il admet que Ca^{++} agit sur la trypsine (T) pour former réversiblement un complexe (TCa) empêchant ainsi la dénaturation de l'enzyme, et par suite son inactivation ; T′ représente la forme dénaturée :



$$TCa \rightleftharpoons T + Ca^{++}, \quad T \downarrow T'$$

D'autre part, le calcium serait susceptible de se fixer d'une manière analogue sur la sérumalbumine (SA), laquelle serait ainsi protégée contre l'attaque enzymatique; toutefois, l'auteur est amené à admettre que la dénaturation est le premier stade de la digestion d'une protéine et qu'elle est irréversible, le calcium empêcherait cette dénaturation. Dans les deux cas, on aurait donc un équilibre réversible entre le calcium et la protéine :



$$SACa \rightleftharpoons SA + Ca^{++}, \quad SA \downarrow SA'$$

SACa représente le complexe sérumalbumine-calcium, SA′ la protéine dénaturée.

Il résulte de ces travaux que la seule forme active de l'enzyme serait le complexe calcium-trypsine. La même année, BIER et NORD [7] trouvent que le calcium et le manganèse assurent la stabilité de l'enzyme aux pH alcalins.

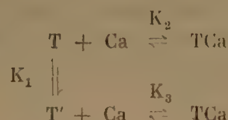
On savait que l'enzyme, à pH 8 et à 30°, ne conserve plus que 5 % de son activité au bout de 24 heures [73, 54] : cette inactivation n'a plus lieu en présence de calcium. Poussant plus loin leur investigation, BIER et NORD [8, 24, 71] ont montré que l'adjonction de calcium modifie la structure de la trypsine. L'étude électrophorétique et la sédimentation ont mis en évidence le fait que la trypsine, en présence de calcium, se scinde en deux composants alors qu'en l'absence de ce cation, elle se présente comme une protéine parfaitement homogène. BIER et NORD ont conclu à l'existence d'un équilibre entre des formes dimère et monomère (la forme monomère étant favorisée par la présence de calcium).

Green et Neurath (37, 38, 69) montrent que la trypsine dialysée ne possédant plus que des traces de calcium est encore active ; l'addition de calcium n'augmente l'activité estérase et amidase de la trypsine que de vingt pour cent et n'a pas d'action sur l'activité protéinase (les substrats utilisés étaient la salmine et le chymotrypsinogène).

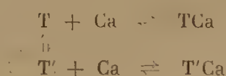
Les auteurs admettent que ce cation agit seulement en protégeant l'enzyme contre son autodigestion. Pour expliquer leurs résultats, ils proposent une modification de la théorie de Gorini. La perte de l'activité de la trypsine au-dessus de pH 5 provenant essentiellement de son autodigestion, on peut écrire que la trypsine active (T) attaque la trypsine inactive suivant le schéma proposé déjà par Northrop (73) :



En présence de calcium dans le milieu, on a une modification de l'équilibre :



K_1, K_2 et K_3 représentent les constantes d'équilibre. Les auteurs admettent d'une part que la trypsine active T possède la même activité que le complexe TCa et d'autre part que $K_2 = K_3$. Or, ce schéma n'est possible que si $K_1K_3 = K_2$, ou si l'on a :



En se combinant avec la trypsine, le calcium la protège contre son autodigestion aux pH alcalins. La même année, Gorini et Félix (36) arrivaient aux mêmes conclusions.

Il résulte de l'ensemble de ces travaux, et plus particulièrement de ceux de Gorini (33, 34, 35) que l'on peut envisager la possibilité d'action du calcium à la fois sur l'enzyme et sur son substrat. Dès lors, il nous semblait intéressant d'effectuer une étude quantitative systématique de l'action du calcium sur une cinétique de protéolyse pour laquelle on utilise un enzyme et une protéine cristallisés.

A. Aspect qualitatif.

La technique expérimentale que nous avons utilisée est une modification de celle de Linderström-Lang (61) décrite en I.

On ajoute le calcium à la solution de lactoglobuline en tampon borate, en ayant soin de ramener le pH à sa valeur initiale mesurée avant l'addition de chlorure de calcium (ce dernier acidifiant légèrement la solution, même lorsqu'on l'ajoute en solution tamponnée). Pour avoir des résultats reproductibles, nous laissons la lactoglobuline en présence de calcium environ trois heures avant le début de la protéolyse. La plupart de nos expériences sont faites à pH 7,1 et à 35°.

Dans une expérience préliminaire, nous avons pu observer une diminution notable de la vitesse d'apparition des produits de digestion sous l'influence du calcium, comme le montre le tableau ci-dessous :

Sol. n°	s_0 mg/cm³	Ca^{++} M / l	v_0 (liaisons pept./min./cm³)
1	9,7	0,0091	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$
2	9,7	0	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$
3	3,2	0,0091	$0{,}75 \cdot 10^{-7}$
4	3,2	0	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$

s_0 représente la concentration initiale du substrat exprimée en mg/cm³, v_0 la vitesse initiale de protéolyse exprimée en liaisons peptidiques détruites par minute et par centimètre cube de solution.

1. Action lente sur le substrat.

Ces résultats étant incompatibles avec l'action du calcium sur l'enzyme généralement admise par les auteurs, on pouvait supposer une action de protection du substrat semblable à celle trouvée par Gorini sur la sérumalbumine (33), ou encore la résultante de deux actions inverses sur le substrat et sur l'enzyme, l'action sur le substrat étant prépondérante.

Afin de discerner le mécanisme de l'action du calcium sur un système aussi complexe, nous avons fait l'expérience suivante nécessitant une légère modification de notre technique expérimentale habituelle.

Dans trois tubes munis chacun de deux diverticules, nous versons 10 centimètres cubes (mesurés avec une grande précision) d'une même solution de lactoglobuline. Dans l'un des diverticules du premier tube, nous introduisons successivement 0,313 centimètres cubes (mesurés à l'aide d'une micropipette à striction) d'une solution de trypsine, puis la même quantité d'une solution de chlorure de calcium 0,1 M. Nous laissons la trypsine en présence de

calcium pendant trois heures. Dans le deuxième tube, nous opérons différemment. La même quantité de trypsine est versée dans le premier diverticule, mais cette fois nous mettons le calcium dans l'autre diverticule afin qu'il ne soit pas en contact avec l'enzyme avant le temps zéro marquant le début de la protéolyse. Dans le troisième tube, la solution de chlorure de calcium est remplacée par de l'eau bidistillée pour conserver la même concentration finale d'enzyme et de substrat. Donc les trois tubes contiennent finalement au temps zéro de la protéolyse une même quantité d'enzyme et de substrat à la même concentration. Seuls diffèrent la présence de calcium et sa durée d'action sur la trypsine avant le début de la protéolyse. Tous les mélanges sont faits au temps zéro ; des prélèvements sont effectués à des temps divers et les groupes COO^- libérés sont titrés par la méthode de LINDERSTRÖM-LANG.

Il résulte de l'allure des courbes obtenues (fig. 1)

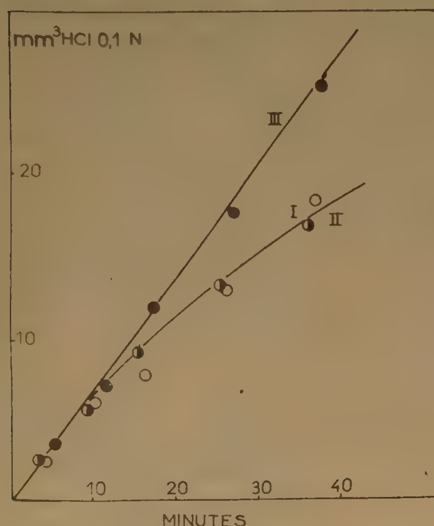


Fig. 1. — Mise en évidence d'une action lente du calcium s'exerçant sur le substrat. — *Courbe I* (○) : le calcium est ajouté au temps zéro de la réaction. *Courbe II* (◑) : la trypsine est restée trois heures en présence de calcium avant le début de la protéolyse. *Courbe III* (●) : la protéolyse est effectuée en absence de calcium.

que si le calcium a une action sur la trypsine, cette action est immédiate puisque les courbes I et II sont superposables. Or, le calcium exerce une action inhibitrice qui n'est pas immédiate, puisque les courbes I et II ne s'écartent de la courbe III qu'au bout de 9 à 10 minutes. Donc, l'action inhibitrice du calcium s'exerce sur le substrat.

Aucune action sur l'enzyme n'a pu être décelée. La trypsine utilisée étant conservée à un pH acide, dans ces conditions l'inactivation de l'enzyme est trop lente pour que l'action protectrice du calcium soit visible en trois heures, toutefois ce résultat conduit à admettre qu'il n'y a pas d'activation de l'enzyme sous l'influence du calcium, ce que GREEN et NEURATH [38] avaient déjà mentionné ; la seule influence possible est une protection aux pH alcalins.

2. Influence du pH.

Des expériences faites à pH 8 et pH 7 nous ont montré que dans cette zone, le pH n'a aucune influence sur l'action inhibitrice du calcium.

Ca^{++} M/l	v_0 pH 7 (L.P.*/min./cm³) e = 154 γ/cm³	v_0 pH 8 (L.P.*/min./cm³) e = 84 γ/cm³	Rapport $\frac{v_0\ (Ca^{++})}{v_0}$	
			pH 7	pH 8
0	$1,1.10^{-7}$	$2,8.10^{-7}$	0,410	0,406
0,457	$0,45.10^{-7}$	$1,14.10^{-7}$		

(*) L.P. = liaisons peptidiques hydrolysées.

La concentration de lactoglobuline dans ces expériences est 3,2 mg/cm³.

B. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE LACTOGLOBULINE-CALCIUM.

1. Influence de la concentration de calcium sur la vitesse de protéolyse. (Détermination de la constante K_{Ca}).

Lorsque l'on fait varier la concentration de l'ion calcium, les concentrations respectives de l'enzyme et du substrat restant constantes, on observe une diminution de la vitesse de protéolyse d'autant plus importante que la concentration de calcium est plus élevée ; cette diminution de la vitesse n'est visible qu'à partir de concentrations de calcium de l'ordre de 9.10^{-4} M, au-delà de 0,04 M, la vitesse d'hydrolyse ne diminue plus.

Pour connaître avec précision la vitesse initiale, les courbes de protéolyse n'étant pas obligatoirement linéaires, même pendant les dix premières minutes, nous avons suivi la protéolyse de manière à déterminer soigneusement le début de la courbe ; les

prélèvements sont faits à intervalles suffisamment rapprochés (environ 2 à 3 minutes suivant les expériences) et nous faisons de quatre à six points par courbe. Ceci est très important pour établir une comparaison lors d'un changement de l'activité de cet enzyme. Certains auteurs se contentent de mesurer l'attaque enzymatique au bout de dix minutes et même parfois au bout de trente minutes : ceci implique une proportionnalité dans l'apparition des produits de digestion en fonction du temps, au moins pendant l'intervalle considéré. Même si cette proportionnalité est démontrée dans les conditions normales, elle peut disparaître sous l'influence d'un agent quelconque et l'on introduirait ainsi des erreurs dans l'interprétation des résultats.

La figure 2 montre nettement la diminution de la vitesse initiale de protéolyse à mesure qu'augmente la concentration de Cl_2Ca, jusqu'à une limite indiquée par la courbe inférieure.

D'autre part, la variation de v_0 en fonction du logarithme de l'inverse de la concentration de calcium est représentée par une courbe « dose-effet » classique (voir fig. 3, p. 423). Le tableau II résume les diverses expériences que nous avons faites pour des concentrations de substrat variant assez largement de part et d'autre de K_m.

On peut admettre que la diminution de la vitesse de protéolyse est due à la formation d'un complexe réversible entre le calcium et le substrat (par dialyse contre l'eau bidistillée, le calcium se sépare de la protéine). Si l'on appelle K_{Ca} la constante de dissociation des combinaisons entre certains groupes de la lactoglobuline et du calcium, la courbe $v_0 = f(\log 1/[Ca^{++}])$, nous permet d'obtenir K_{Ca} à partir de la concentration de Ca correspondant à la demi-saturation du substrat en calcium. En fait, cette constante K_{Ca} indique la demi-saturation en calcium des groupes du substrat qui interviennent dans la protéolyse. Elle correspond à une constante d'inhibition d'un type un peu particulier puisque l'inhibiteur se fixe sur le substrat. Si le calcium se fixe en d'autres points de la molécule de lactoglobuline, il ne sera nullement décelé par cette méthode. Nous discuterons plus loin la signification exacte de K_{Ca}.

Afin d'avoir une sécurité plus grande, nous avons fait la détermination de K_{Ca} pour trois concentrations de substrat (ces expériences correspondant aux trois séries *a*, *b*, *c*). Nous donnons les valeurs trouvées pour K_{Ca}.

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
s_0	11 mg/cm³	3 mg/cm³	24 mg/cm³
pK_{Ca}	2,38	2,52	2,45

Les différences sont comprises dans la marge d'erreur expérimentale de la méthode ; elles sont donc trop faibles pour que l'on puisse prétendre que K_{Ca} varie avec la concentration de protéine ; K_{Ca} semble donc être une vraie constante d'équilibre ; nous adopterons la valeur moyenne :

$$pK_{Ca^{++}} = 2{,}45 \pm 0{,}07$$

et nous en déduirons la constante :

$$K_{Ca^{++}} = 3{,}5 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ M/litre}$$

TABLEAU II

Caractéristiques de l'expérience	(Ca^{++}) M/1	$\log \frac{1}{(Ca^{++})}$	v_0 mm³ HCl 0,1 N/min./cm³
(*a*) s_0 = 12 mg/cm³	0	∞	2,7
e = 139 γ/cm³	0,00091	3,04	2,4
	0,0091	2,04	1,7
	0,028	1,55	1,34
	0,046	1,35	1,1
	0,093	1,03	1,1
(*b*) s_0 = 2,85 mg/cm³...	0	∞	1,14
e = 75 γ/cm³	0,00083	3,08	0,95
	0,0042	2,32	0,66
	0,0085	2,07	0,53
	0,044	1,36	0,41
	0,088	1,05	0,41
(*c*) s_0 = 23,7 mg/cm³...	0	∞	2,5
e = 83 γ/cm³	0,00095	3,024	2,1
	0,00285	2,548	1,8
	0,00475	2,325	1,6
	0,00665	2,178	1,42
	0,0095	2,024	1,3
	0,0475	1,325	1,04
	0,095	1,024	1,0

Chaque détermination de K_{Ca} demandant au moins deux à trois jours d'expérimentation, il est nécessaire de s'assurer que l'activité de la trypsine n'a pas varié. En effet, la trypsine est préparée de la manière suivante : une quantité déterminée d'enzyme conservée dans HCl M/100, c'est-à-dire vers pH 2, est prélevée du stock à l'aide d'une micropipette et diluée avec de l'eau bidistillée. Cette solution diluée est gardée à la glacière pendant les deux ou trois jours d'expérience. Pour l'établissement de chacune des courbes, on prélève la quantité d'enzyme nécessaire et on la garde au thermostat à 35° C pendant

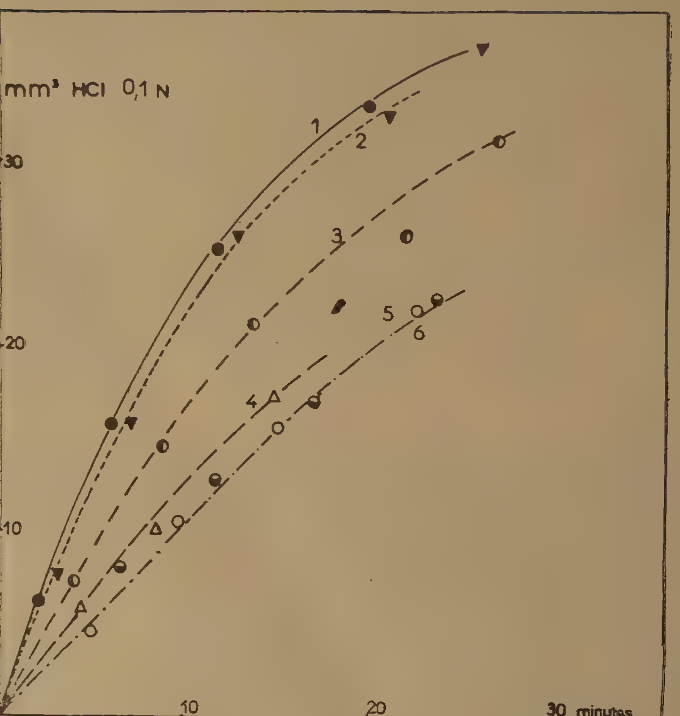


Fig. 2. — Action de différentes concentrations de calcium sur la vitesse de protéolyse : e = 139 γ/cm^3, s_0 = 12 mg/cm^3 : 1. sans calcium ; 2. calcium 0,00083 M ; 3. calcium 0,0091 M ; 4. calcium 0,028 M ; 5. calcium 0,046 M.

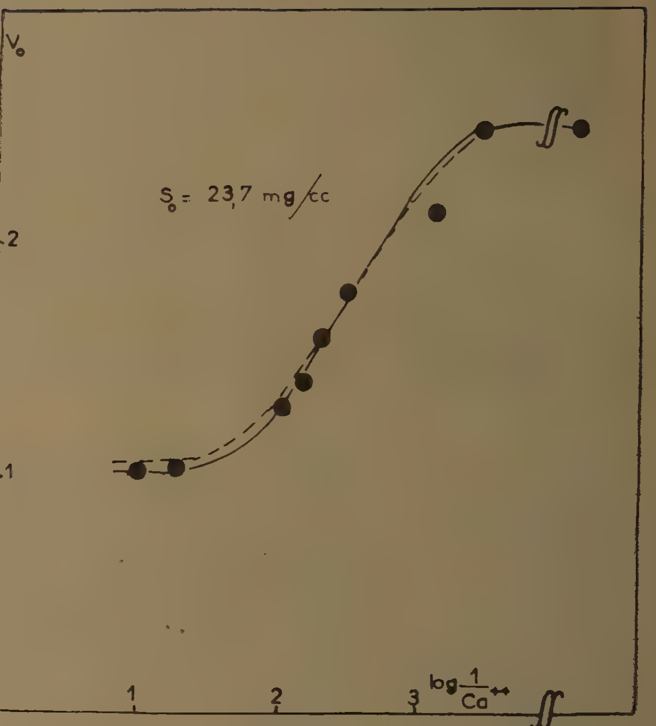


Fig. 3. — Courbe $v_0 = f(\log 1/[Ca^{++}])$. v_0 est exprimé en liaisons peptidiques détruites par cm^3, par minute $\times 10^7$: e = 85 γ/cm^3, s_0 = 23,7 mg/cm^3. *En traits pleins* : courbe expérimentale ; *en pointillés* : courbe théorique.

trente minutes maximum, le temps nécessaire au titrage des témoins. L'activité absolue de cet enzyme a été mesurée chaque fois par la méthode de KUNITZ ([73]) utilisant la caséine comme substrat. En opérant ainsi, l'activité enzymatique reste constante pendant trois jours au moins.

Discussion.

Le problème qui se pose alors est celui de la signification de K_{Ca}. Si la molécule de lactoglobuline fixe au maximum un seul ion calcium, la constante K_{Ca} obtenue expérimentalement représente bien la constante de dissociation du complexe lactoglobuline-calcium. Or, la plupart des protéines peuvent généralement fixer plusieurs ions. Mais on peut penser qu'un seul calcium placé en position particulière par rapport à une liaison peptidique sensible intervient dans la partie initiale de la protéolyse. Par suite d'un excès de calcium, la fixation d'ions Ca^{++} en d'autres points ne diminuera pratiquement pas la quantité de calcium libre. Nous avons construit la courbe théorique correspondant à cette possibilité en prenant comme constante de dissociation $K_{Ca} = 3{,}5.10^{-3}$ M/litre. La figure 3 (p. 423) montre une correspondance très satisfaisante entre la courbe théorique et la courbe expérimentale. Si plusieurs molécules de calcium intervenaient dans la protéolyse, la vitesse diminuerait plus lentement.

Nous pouvons en déduire qu'une seule molécule de calcium fixée par molécule de substrat a une influence sur la protéolyse. Toutefois, on pourrait objecter que, bien qu'il n'y ait aucun effet inhibiteur de l'ion Ca^{++} sur la trypsine, cet enzyme peut lui aussi fixer des ions, modifiant ainsi l'équilibre lactoglobuline-calcium ; l'équilibre que nous avons mis en évidence ne serait qu'un équilibre apparent. La constante de dissociation du complexe trypsine-calcium est connue depuis les travaux de GREEN et NEURATH ([38]) ; pour cette protéine K_{Ca} a une valeur de 4.10^{-6} M, donc Ca^{++} a une grande affinité pour la trypsine. Mais dans nos expériences, la concentration de l'enzyme est toujours très faible devant la concentration du substrat et le calcul montre que cet effet est négligeable. Par conséquent, la constante K_{Ca} mesure bien l'inverse de l'affinité d'un groupe de la lactoglobuline pour le calcium.

La fixation du calcium par la caséine et par les protéines du sérum avaient été déterminées par d'autres méthodes (ultracentrifugation, diffusion des ions au travers d'un sac en collodion, électrodes à membranes). Voici quelques valeurs de la constante intrinsèque trouvées dans la littérature pour la fixation du calcium par d'autres protéines :

Caséine	pK = 2,38 (technique du cœur de grenouille [58]).
	pK = 2,39 (ultracentrifugation [65, 18]).
Sérumalbumine .	pK = 2,34 (électrodes à membranes [15]).
Protéines du sérum	pK = 2,63 ([65]).

Les constantes intrinsèques obtenues pour les diverses protéines semblent donc très voisines.

2. Nombre maximum de calcium fixé par molécule de lactoglobuline.

Pour déterminer le nombre des ions Ca^{++} susceptibles de se fixer sur la lactoglobuline, nous avons utilisé la méthode de dosage de LINDERSTRÖM-LANG, qui permet de déduire le nombre de groupes titrables d'une molécule de lactoglobuline en tampon borate, entre pH 7 et pH 4.

En présence de calcium, la pente de la droite $VI = f(c)$ augmente et ceci d'autant plus que la concentration de calcium est plus élevée, ce qui correspond à une fixation des cations par la protéine. On peut donc connaître, par ce procédé, le nombre d'ions calcium liés en fonction de la concentration de calcium.

En mettant la loi d'action de masse sous la forme :

$$\frac{\text{Prot. tot.}}{Ca^{++}\ \text{fixé}} = \frac{1}{m} + \frac{K}{m}\frac{1}{(Ca^{++})} \qquad (3)$$

dans laquelle m représente le nombre maximum d'ions calcium fixés par molécule de protéine et K la constante de dissociation intrinsèque ([50, 51, 52]). Si l'on construit la droite $\frac{\text{prot. tot.}}{\text{Ca fixé}} = f\left[\frac{1}{(Ca^{++})}\right]$ (fig. 4, p. 423), l'intersection avec l'axe des ordonnées donne $1/m$ et la pente est inversement proportionnelle à la constante K. Nous nous contenterons de chercher $1/m$: l'erreur expérimentale est trop grande pour que l'on puisse déduire K par cette méthode ; par contre, elle permet d'avoir m à 2 unités près. Si l'on prend la valeur moyenne de l'intersection, on obtient $m = 7 \pm 2$ qui représente le nombre maximum de calcium fixés sur une molécule de protéine. Il est intéressant de noter que la sérum-albumine fixe au maximum huit ions calcium par molécule à pH 7,4 ([15]). Par conséquent, la lactoglobuline est susceptible de fixer plusieurs ions calcium, mais un seulement, sans doute le plus proche de la liaison peptidique, a une influence sur la vitesse de réaction.

3. Etude de la vitesse d'établissement de l'équilibre lactoglobuline-calcium.

Nous avons vu que l'action du calcium sur le substrat était une action lente et c'est ce qui nous a permis de conclure que l'inhibition observée n'était pas due à une modification de l'enzyme. Nous nous sommes proposé d'étudier quantitativement les constantes k et k' correspondant à l'association et à la dissociation de cet équilibre.

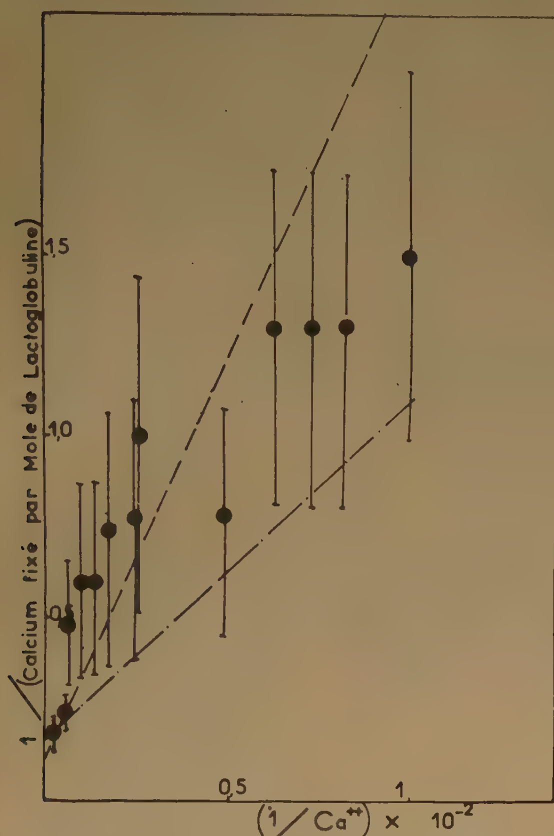
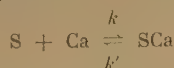


Fig. 4. — Détermination du nombre maximum de calcium fixés par molécule de lactoglobuline. *En ordonnées* : inverse du nombre de molécules de calcium liées par mole de protéine ; *en abscisse* : inverse de la concentration de calcium.

a) *Aspect théorique des réactions réversibles.* — Si l'on considère l'équilibre :



$$S + Ca \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} SCa$$

dans lequel (Ca) représente la concentration de calcium et (S) celle de la lactoglobuline à l'instant t, S_0 étant la concentration initiale de lactoglobuline, à chaque instant nous avons :

$$-\frac{dS}{dt} = k\,(S)\,(Ca) - k'\,(S_0 - S) \qquad (4)$$

Par suite d'un excès de calcium présent dans le milieu, nous pouvons écrire que $SCa \ll Ca$, c'est-à-dire que la concentration (Ca) reste pratiquement égale pendant toute la durée de la réaction.

Si (S_e) est la concentration de lactoglobuline libre à l'équilibre, l'intégration de l'équation (4) donne finalement :

$$[k\,(Ca) + k']\,t = 2{,}303 \log_{10} \frac{S_0 - S_e}{S - S_e}$$

Puisque nous considérons que (Ca) est constant, pour une valeur de (Ca) définie, la disparition de (S) en fonction du temps est une exponentielle ; d'autre part, on doit pouvoir définir un temps de demi-réaction tel que :

$$S t_{0,5} = \frac{S_e - S_0}{2}$$

soit donc :

$$[k\,(Ca) + k']\,t_{0,5} = 2{,}303 \log_{10} 2$$

$t_{0,5}$ ne dépend donc que de (Ca). Pour une valeur de (Ca) déterminée, on peut trouver $t_{0,5}$ expérimentalement et en déduire k et k', puisque l'on connaît leur rapport $K_{Ca} = k'/k = 3{,}5.10^{-3}$ M/litre.

b) *Détermination expérimentale de k et de k'.* — Nous avons évalué ces constantes à partir de la différence des vitesses de protéolyse de la lactoglobuline, en absence et en présence de calcium, celui-ci étant ajouté à des temps variables avant le début de la protéolyse. La figure 5 (p. 426) indique les différentes courbes : la courbe 1 correspond à la cinétique de digestion de la lactoglobuline en présence de calcium ; en 2, le calcium est ajouté 10 secondes avant le début de la protéolyse ; en 3, 15 minutes avant ; en 4, 3 minutes avant ; en 5, 1 heure 30 avant le début de la protéolyse afin d'être certain que l'équilibre est atteint. Pour toutes ces expériences la concentration de la lactoglobuline est 11 mg/cm³ et la concentration de chlorure de calcium 0,012 M, celle de l'enzyme 146 γ/cm³.

L'allure des courbes montre nettement que l'équilibre est atteint lentement. Les courbes 3 et 5 correspondent à un équilibre déjà établi avant le début de la protéolyse ; en 2 et 4, au contraire, il s'établit en cours de protéolyse, la vitesse initiale est plus élevée et les courbes finissent par rejoindre la courbe 5 au bout d'un temps qui dépend du temps d'adjonction du calcium. L'étude de ces courbes permet donc de suivre l'établissement de l'équilibre. D'après l'intensité de la protéolyse à un temps déterminé, on peut déduire sur les différentes courbes la quantité de substrat non complexé, en fonction du temps d'incubation dans le calcium. C'est ce que représente la figure 6 (p. 426). Elle permet de trouver

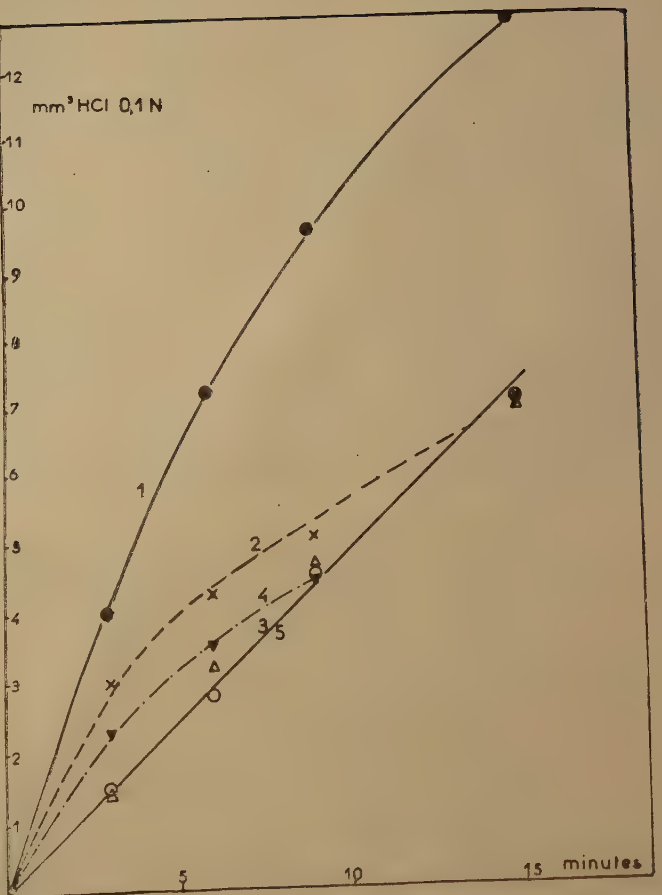


Fig. 5. — Action lente du calcium : $s_0 = 11$ mg/cm³, $e = 146$ γ/cm³, $Ca^{++} = 0{,}012$ M. *Courbe* 1 : sans calcium ; *courbe* 2 : le calcium est ajouté 10 secondes avant la trypsine ; *courbe* 3 : le calcium est ajouté 15 minutes avant la trypsine ; *courbe* 4 : le calcium est ajouté 3 minutes avant la trypsine ; *courbe* 5 : le calcium est ajouté 1 heure 30 avant la trypsine.

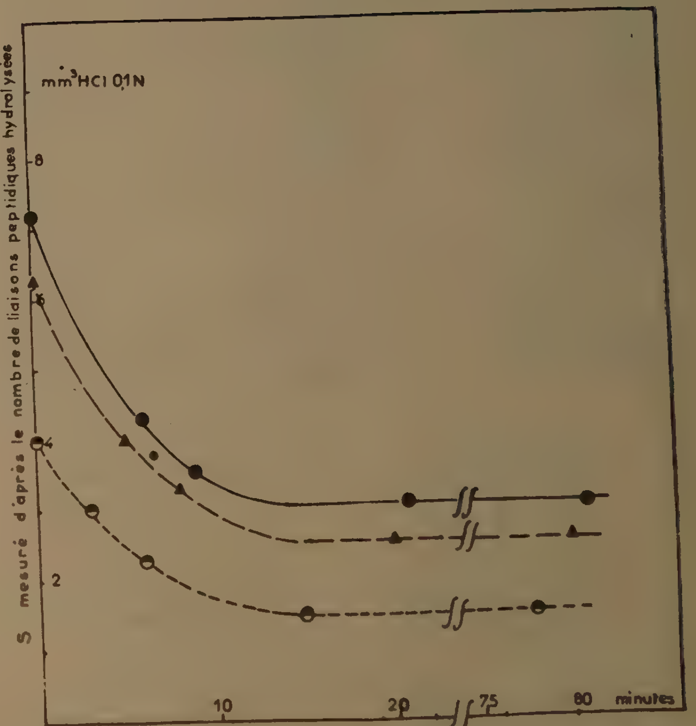


Fig. 6. — Durée d'établissement de l'équilibre. — *En abscisse* : temps d'action du calcium ; *en ordonnées* : (S) mesuré d'après l'intensité de la protéolyse pour une même durée d'hydrolyse exprimé en valeur relative en millimètres cubes d'HCl 0,1 N. Les trois courbes correspondent à différentes durées d'hydrolyse.

le temps de demi-réaction $t_{0,5}$; nous avons une bonne correspondance pour les trois courbes ; on trouve $t_{0,5} = 4$ minutes, d'où l'on déduit :

$$\begin{cases} k = 0{,}18 \ \text{mol}/l/\text{sec.} \\ k' = 6{,}3\ 10^{-4}\ \text{sec}^{-1} \end{cases}$$

nous pouvons évaluer à 10 % l'erreur sur $t_{0,5}$. Par conséquent, k est connu à 0,02 M/l/sec. près.

Un calcul analogue peut être fait à partir des données de la figure 1 (p. 421). On trouve $t_{0,5}$ = 9 minutes pour (Ca) = 4.10^{-3}, la valeur de s_0 étant 15,9 mg/cm³. Nous avons donc :

$$\begin{cases} k = 0{,}17 \ \text{mol}/l/\text{sec.} \\ k' = 5{,}9\ 10^{-4}\ \text{sec}^{-1} \end{cases}$$

Il y a une correspondance assez satisfaisante entre ces deux expériences. Nous adopterons la valeur moyenne :

$$\begin{cases} k = 0{,}17 \pm 0{,}02 \ \text{mol}/l/\text{sec.} \\ k' = 6{,}0\ 10^{-4} \pm 0{,}6\ 10^{-4}\ \text{sec}^{-1}. \end{cases}$$

L'établissement de l'équilibre lactoglobuline-calcium est une réaction lente. Pour des concentrations de Ca^{++} plus élevées, il eût été difficile de le saisir, le temps de demi-réaction diminuant avec la concentration du calcium :

$$\left(t_{0,50} = \frac{0{,}694}{k\,(\text{Ca}) + K_{\text{Ca}}} \right)$$

Comment expliquer la lenteur de cet équilibre ? Vu les dimensions relativement petites de ce cation, il semble peu probable que l'on puisse invoquer des raisons purement stériques, la divalence du cation nécessitant deux groupes de la molécule pour se fixer pourrait fournir une explication plus vraisemblable.

C. Influence de la concentration de l'enzyme sur la vitesse de protéolyse en présence de calcium.

L'étude des variations de la vitesse de protéolyse en fonction de la concentration de l'enzyme montre une proportionnalité jusqu'à des concentrations d'enzyme de 300 γ/cm³ environ ; la cinétique suit encore la loi de Michaelis. Toutefois, aux très faibles concentrations d'enzyme (inférieures à 40 γ), l'activité enzymatique présente systématiquement en présence de calcium une valeur supérieure à celle que l'on pourrait attendre, sans qu'il soit possible de donner une explication satisfaisante de ce fait.

Toutes les concentrations d'enzyme utilisées dans la présente étude sont comprises dans les limites assurant la linéarité, c'est-à-dire jamais inférieures à 40 γ.

D. Etude de la digestion complète.

1. Etude cinétique.

Plusieurs méthodes ont été employées ; d'abord la technique titrimétrique habituelle, en suivant la cinétique en fonction du temps pendant des temps suffisamment longs, 120 à 150 minutes, afin d'atteindre le palier marquant la fin de la réaction. Le même palier est obtenu avec ou sans calcium (pH 7 ou pH 8), mais dans le deuxième cas, celui-ci est atteint plus lentement comme l'indique la figure 7.

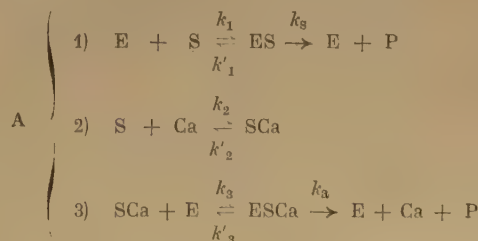
2. Électrophorèse sur papier des produits de réaction.

D'autre part, les produits de digestion ont été étudiés au moyen de l'électrophorèse sur papier. Nous avons préparé deux solutions. Dans chacune d'elles, la concentration de la lactoglobuline était 17,2 mg/cm³, celle de l'enzyme 230 γ/cm³ ; le chlorure de calcium était ajouté dans la seconde à une concentration de 0,076 M trois heures avant la protéolyse. La digestion a été effectuée pendant 16 heures à 35° C et à pH 8,2. L'électrophorèse sur papier des hydrolysats a été effectuée en tampon véronal pH 8,6 sous un champ de 150 volts pendant 1 heure 30. La coloration à la ninhydrine a révélé une identité parfaite dans les composants, que la protéolyse soit effectuée en présence ou en absence de calcium. Par conséquent, on peut conclure que la présence de calcium ne diminue ni la nature ni l'intensité de la protéolyse, mais seulement sa vitesse.

E. Etude cinétique.

L'allure de la digestion en présence de calcium ne correspond à aucun des schémas classiques impliquant une inhibition compétitive ou non ni même une inhibition par blocage du complexe intermédiaire ([27]).

On a vu précédemment que dans les conditions où nous nous sommes placé, l'action du calcium s'exerce seulement sur le substrat, et d'autre part que les produits de la digestion totale sont les mêmes. Le schéma suivant semble le plus en accord avec les faits :



e est la concentration totale de l'enzyme, s la concen-

tration totale du substrat et (Ca), celle de l'ion calcium ; ES, ESCa, SCa, représentent les différents complexes formés.

Notons que l'équilibre lactoglobuline-calcium est déjà établi au temps zéro de la protéolyse puisque la lactoglobuline est toujours mise préalablement en présence de calcium.

Discussion.

L'équation (5) représente l'expression générale de la vitesse de réaction à chaque instant. Cette expression est valable quelle que soit la concentration de calcium et de substrat. Ses limites d'application en ce qui concerne la concentration de l'enzyme sont

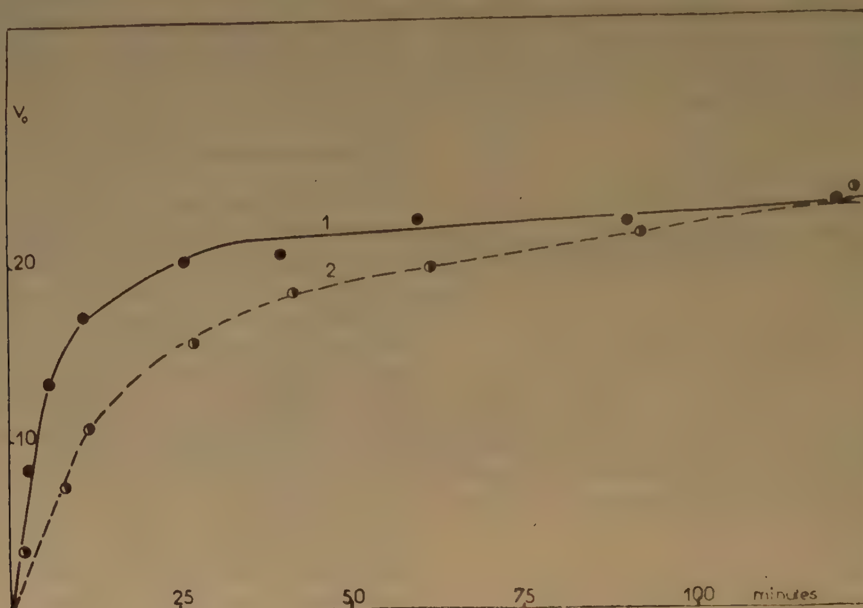


Fig. 7. — Etude de la digestion complète : $e = 84\ \gamma/cm^3$, $s_0 = 3{,}2\ mg/cm^3$. 1. sans calcium ; 2. avec calcium 0,045 M.

D'autre part, à l'état stationnaire, on peut écrire les différents équilibres que permettent de formuler la loi de V. Henri ([43]) et la loi d'action de masse.

$$
\text{B}\left\{
\begin{array}{ll}
1) & K_m = \dfrac{k'_1 + k_s}{k_1} = \dfrac{(E)\ (S)}{(ES)} \\[2ex]
2) & K_{Ca} = \dfrac{k'_2}{k_2} = \dfrac{(S)\ (Ca)}{(SCa)} \\[2ex]
3) & K_a = \dfrac{k'_3 + k_a}{k_3} = \dfrac{(SCa)\ (E)}{(ESCa)}
\end{array}
\right.
$$

A chaque instant, la vitesse est la somme des vitesses d'hydrolyse correspondant à l'équation 1) et 3) de A :

$$v = k_s\ (ES) + k_a\ (ESCa)$$

La résolution du système à l'état stationnaire conduit à une expression de la forme :

$$v = \frac{k_s\ e.s.K_{Ca}K_a + k_a\ e.s.K_m(Ca)}{K_mK_aK_{Ca} + K_mK_a(Ca) + K_aK_{Ca}s + K_ms(Ca)} \quad (5)$$

les mêmes que celle de la loi de Henri-Michaelis ([32, 84]). Mais au cours du notre travail expérimental, nous n'avons jamais utilisé de fortes concentrations d'enzyme et la concentration de calcium était toujours grande devant celle de l'enzyme et même devant celle du substrat.

La relation (5) donnant la vitesse de digestion peut être écrite sous la forme :

$$v = \frac{\dfrac{k_s}{K_m}\ e.s. + \dfrac{k_a(Ca)}{K_{Ca}K_a}\ e.s.}{1 + \dfrac{(Ca)}{K_{Ca}} + \dfrac{s}{K_m} + \dfrac{s(Ca)}{K_aK_{Ca}}}$$

1. Quand la concentration de calcium est nulle, on retrouve l'équation classique de Henri-Michaelis, qui est encore applicable lorsque la concentration de calcium est très faible, c'est-à-dire dès que (Ca) est négligeable devant K_{Ca}, K_m et k_s ont déjà été déterminés pour le système lactoglobuline-trypsine.

2. Quand la concentration de calcium (Ca) est très grande, il résulte de la relation (S)(Ca)/(SCa) $= K_{Ca}$ que presque tout le substrat est sous forme de complexe SCa. En effet, lorsque (Ca) est de l'ordre de dix fois K_{Ca} (soit à peu près $3{,}5.10^{-2}$ M), la concentration de substrat libre n'est plus que de 10 % de celle de SCa. Or, l'erreur expérimentale sur la détermination de v_0 est de cet ordre ; la concentration de substrat libre est donc pratiquement négligeable ($s \simeq$ SCa) et diminue de plus en plus à mesure que (Ca) augmente.

Si l'on porte graphiquement en abscisses la concentration de calcium et en ordonnées la vitesse maximum de protéolyse (exprimée en liaisons peptidiques détruites par milligramme d'azote de l'enzyme, par minute et par centimètre cube) préalablement déterminée au moyen de la représentation d'EADIE (voir tableau III), on obtient une courbe qui part de la vitesse k_s (pour (Ca) = 0) et qui décroît jusqu'à une valeur limite ; cette valeur limite représente k_a (fig. 8).

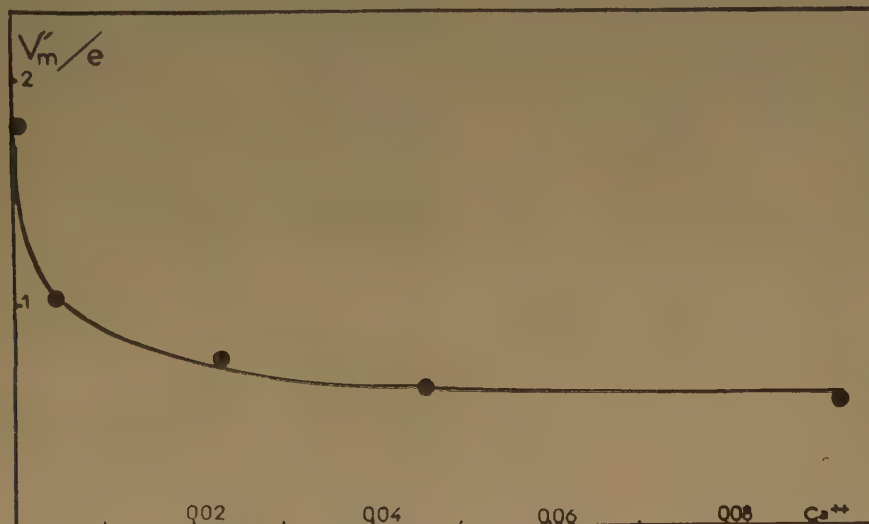


Fig. 8. — Variation de la vitesse maximum de protéolyse en fonction de la concentration de calcium. *En abscisse* : concentration de calcium en moles/litre ; *en ordonnées* : V'_m/e représente la vitesse maximum de protéolyse exprimée en liaisons peptidiques détruites par mg d'azote de l'enzyme et par min. $\times 10^5$.

Dès que K_{Ca} est négligeable devant (Ca), on n'a donc pratiquement plus de substrat libre. La protéine est laissée en présence de calcium pendant un temps largement suffisant avant l'attaque enzymatique pour que l'équilibre soit atteint. ES devient donc très petit et pratiquement négligeable devant ESCa. La vitesse de digestion se réduit à :

$$v = k_a(\text{ESCa})$$

c'est-à-dire :

$$v_{Ca} = \frac{k_a\, e\, s}{K_a + s} \qquad (6)$$

Aux fortes concentrations de calcium, c'est-à-dire à partir de la valeur limite, on peut trouver k_a et la constante de MICHAELIS expérimentale en utilisant par exemple la représentation d'EADIE ([26]). k_s et K_m sont déjà connus.

Pour les fortes concentrations de calcium, la pente de la droite représentant v_0 en fonction de v_0/s_0 donne la valeur de $-K'_m$. La constante expérimentale ainsi déterminée est égale à K_a. Nous avons fait plusieurs déterminations de ce genre pour diverses concentrations de calcium (fig. 9) (voir p. 430).

En résumé, on peut diviser en trois zones la marche de la protéolyse en présence de calcium, ces trois zones dépendant essentiellement de la concentration du calcium présent.

I. *Zone I.* (Ca) $\leq 10^{-4}$ M.

(Ca) est très petit ou nul ; il n'y a pas encore d'effet visible sur la protéolyse :

$$v = k_s\,(\text{ES}) \quad \text{et} \quad v = \frac{k_s\, e\, s}{K_m + s}$$

Dans cette région, la cinétique correspond à l'équation de MICHAELIS-HENRI.

II. *Zone II.* 10^{-4} M < (Ca) < 3 à 5.10^{-2} M.

(Ca) est suffisamment grand pour que l'action du calcium soit notable, mais cette influence n'a pas encore atteint son maximum. La cinétique obéit à l'équation complexe que nous avons formulée précédemment :

$$v = k_3(\text{ES}) + k_a(\text{ESCa})$$

et la vitesse est donnée par la relation (5).

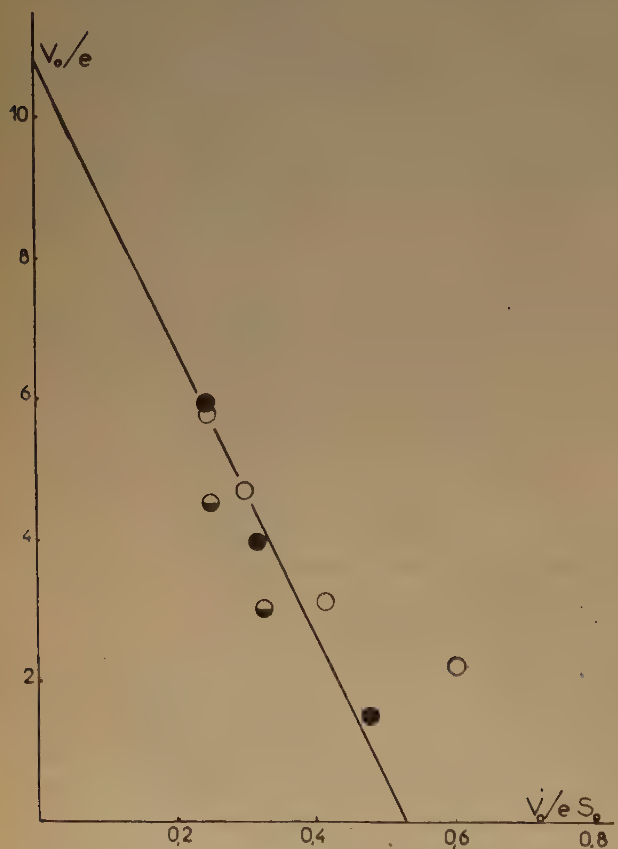


Fig. 9. — Détermination expérimentale de la constante K_a. *En ordonnées* : v_0/e exprimé en liaisons peptidiques détruites par minute et pour 1 mg/cm³ d'enzyme ; *en abscisses* : v_0/es_0 exprimé en liaisons peptidiques détruites par minute pour 1 mg/cm³ d'enzyme et pour 1 mg/cm³ de substrat.

◒ : 0,023 M Ca++ ● : 0,046 M Ca++ ○ : 0,093 M Ca++

III. *Zone III.* (Ca) > 3 à 5.10^{-2} M.

(Ca) est suffisamment grand pour que l'on puisse négliger K_{Ca} devant (Ca). A la limite, lorsque (Ca) est égal à $3,5.10^{-2}$ M, pratiquement tout le substrat est sous la forme de complexe calcium-substrat d'après ce que nous avons dit précédemment, $v = k_a$ (ESCa), et la vitesse est donnée par la relation (6).

Le tableau III résume un certain nombre de mesures effectuées en présence de calcium. Dans chaque série d'expériences, la concentration du calcium et de l'enzyme restant constante, nous faisons varier la concentration du substrat. Afin de pouvoir comparer entre elles les différentes expériences, nous exprimons pour chacune d'elles les vitesses initiales et maximales par unité d'enzyme (v_0/e, V_m/e, etc.).

Le tableau IV donne les différentes constantes d'affinité et de vitesse trouvées pour les réactions 1), 2) et 3) et permet d'établir une comparaison. On remarquera que l'affinité de l'enzyme pour le substrat combiné au calcium est environ trois fois moindre que lorsqu'il n'y a pas de calcium dans le milieu ; la valeur de K_a est de $5,8.10^{-4}$ M ± $0,6.10^{-4}$ M alors que celle de K_m n'est que de $1,7.10^{-4}$ M ± $0,2.10^{-4}$ M. De même, la comparaison des constantes de vitesse indique que la vitesse de digestion du complexe lactoglobuline-calcium est environ trois fois plus faible que celle de la protéine seule ; mais le complexe est encore hydrolysé par la trypsine.

F. Influence de la température : énergie et entropie d'activation.

Nous nous sommes proposé d'établir les données thermodynamiques correspondant à la formation et à l'activation des complexes de chacune des réactions du schéma adopté précédemment pour expliquer la marche de la protéolyse en présence de calcium.

1. Formation des complexes.

Dans le cas présent, la *variation d'énergie libre* ΔF, correspondant à la formation du complexe enzyme-substrat, peut être déterminée immédiatement à partir de la constante de Michaelis. On a : $\Delta F = + RT \log_n K_m$. Dans l'expression $K_m = (k'_1 + k_3)/k_1$, si k_3 est petit devant k'_1, K_m représente la constante de dissociation du complexe. Ceci se vérifie dans le système lactoglobuline-trypsine ; en effet, lorsque l'on fait varier la température, K_m reste pratiquement constant bien que k_3 varie considérablement ([55]).

Cette simplification s'applique encore à la formation du complexe lactoglobuline-calcium trypsine (ESCa), l'équilibre entre le substrat et le calcium ne variant pas avec la température comme nous le verrons par la suite.

Lorsque l'on peut assimiler K_m à la constante de dissociation du complexe enzyme-substrat, ses variations avec la température peuvent être interprétées d'après les données thermodynamiques classiques. La pente de la droite $K_m = f(1/T)$ permet

de calculer la *variation d'enthalpie* correspondant à la formation de ce complexe. Or, nous venons de voir que lorsque T varie, K_m ne varie pas. L'énergie de formation du complexe ES est donc pratiquement nulle : ($\Delta H_1 \simeq 0$). Il en est de même pour la formation du complexe ESCa ($\Delta H_3 \simeq 0$).

Connaissant la variation de l'énergie libre et la variation d'enthalpie, on obtient la *variation d'entropie* qui correspond à la formation des différents complexes au moyen de la relation :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}$$

TABLEAU III

(Ca^{++})	s_0	e	v_0	v_0/e	v_0/e_0	V_m/e		K'_m
	mg/cm^3	γ/cm^3	Liaisons pept/min. /$cm^3 \times 10^7$	Liaisons pept/min. /cm^3 pour 1 mg/cm^3 d'enzyme $\times 10^7$		Liaisons pept/min. /cm^3 pour 1 mg/cm^3 d'enzyme $\times 10^7$	Liaisons pept/min. /cm^3 pour mg/cm^3 d'azote d'enzyme $\times 10^5$	$M/l \times 10^4$
0							1,8	1,7
0,0045	25,8	155	1,9	12,5	0,49	16,5	1,03	2,8
	12,9		1,53	9,3	0,72			
	7,2		1,1	7,1	1,0			
	4,2		0,77	4,97	1,18			
0,023	23,5	153	0,9	5,9	0,25	12	0,75	6,5
	12		0,6	3,9	0,32			
	3,1		0,23	1,5	0,48			
0,046	17,4	149	0,66	4,43	0,254	10,1	0,63	6,4
	9,1		0,44	2,95	0,324			
	4,5		0,24	1,61	0,362			
0,093	29,7	152	0,9	5,95	0,24	9,5	0,59	5,5
	15,2		0,7	4,6	0,3			
	7,3		0,48	3,15	0,43			
	3,5		0,33	2,17	0,63			

(*) Tous les calculs sont faits en admettant que la lactoglobuline a un poids moléculaire de 35.000 et qu'elle se coupe en 35 liaisons peptidiques par mole ; le pourcentage d'azote de la trypsine est 16 %.

TABLEAU IV

Réaction (1) $E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_s} E + P$		Réaction (2) $S + Ca \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SCa$	Réaction (3) $E + SCa \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} ESCa \xrightarrow{k_a} E + P + Ca$	
K_m	k_s	K_{ca}	K_a	k_a
M/l	Liaisons pept. détruites par min./cm^3 et par mg d'azote de l'enzyme	M/l	M/l	Liaisons pept. détruites par min./cm^3 et par mg d'azote de l'enzyme
$1{,}7.10^{-4} \pm 0{,}3\ 10^{-4}$	$1{,}8.10^{-5} \pm 0{,}3.10^{-5}$	$3{,}5.10^{-3} \pm 0{,}5.10^{-3}$ avec : $k_2 = 0{,}17 \pm 0{,}02$ M/l/sec. $k_2' = 6.10^{-4} \pm 0{,}6.10^{-4}$ sec^{-1}	$5{,}8.10^{-4} \pm 0{,}8.10^{-4}$	$0{,}6.10^{-4} \pm 0{,}06.10^{-5}$

Les différentes constantes, calculées à 35°, sont indiquées dans le tableau V (voir p. 435).

L'augmentation d'entropie montre que la formation de ces complexes s'accompagne d'un désordre moléculaire qui correspond probablement à la libération de molécules d'eau. Il est légèrement inférieur lorsque la lactoglobuline est déjà complexée avec le calcium.

2. Activation des complexes intermédiaires.

a) *Energie libre d'activation.* — La deuxième partie de la réaction correspond à la scission du complexe pour donner des produits de réaction et régénérer l'enzyme. Le complexe intermédiaire, avant de se scinder en produits de réaction et enzyme, doit franchir une certaine barrière de potentiel, il doit passer par un état « activé » ES*, ES* étant la configuration du complexe au sommet de la barrière de potentiel. On a donc la suite de réactions :



$$E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons ES^* \rightarrow E + P$$

D'après la théorie des vitesses absolues ([29, 82, 83]), la constante de vitesse du premier ordre k_s correspondant à la formation des produits de réaction P est :

$$k_s = \varkappa \frac{RT}{Nh} K^*$$

où K* est la constante d'équilibre entre ES et ES*, R la constante des gaz, T la température absolue, N le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck et $\varkappa$ un coefficient de transmission égal à l'unité dans la plupart des cas.

Le produit $\varkappa$ RT/Nh a les dimensions d'un facteur de fréquence ; il représente la fréquence avec laquelle le complexe activé traverse la barrière de potentiel. C'est une constante universelle. A 25° C, ce facteur 10^{12}.

La connaissance de K* permet de calculer l'*énergie libre d'activation* du complexe à une température donnée :

$$\Delta F^* = - RT \log_n K^*$$

Les valeurs correspondant à l'activation des complexes ES et ESCa sont données dans le tableau V (voir p. 435).

b) *Energie et entropie d'activation.* — La variation de la vitesse d'une réaction en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\frac{d \log_n k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

(E représente l'incrément critique, R la constante des gaz, T la température absolue, k la vitesse de la réaction), soit pour deux températures T_1 et T_2 :

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = - 2,3 \frac{E}{R} (1/T_1 - 1/T_2)$$

Si l'on porte le logarithme décimal de la constante de vitesse à différentes températures en fonction de 1/T, on obtient une droite dont la pente permet de calculer E.

Beaucoup de déterminations de E ont été faites en portant non plus le logarithme de la constante de vitesse en fonction de la température absolue, mais simplement le log de la vitesse d'apparition des produits de réaction : log v_0 ([40, 80, 68]). Cette manière de faire implique des réserves ([17, 33, 58]). Elle n'est correcte que si K_m est petit devant la concentration de substrat ou s'il ne varie pas avec la température. Comme nous l'avons vu plus haut, ce dernier cas est celui du système lactoglobuline-trypsine. Nous avons donc utilisé la variation de log v_0 en fonction de 1/T. Pour plus de sécurité, la détermination de E en présence de calcium a été faite pour plusieurs concentrations de substrat (fig. 10).

L'enthalpie d'activation $\Delta H^{\neq}$ est calculée à partir de l'énergie d'activation par la relation :

$$\Delta H^{\neq} = E - RT$$

et l'entropie d'activation du complexe à partir de :

$$\Delta F^* = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^*$$

Notre intention était surtout de comparer les constantes thermodynamiques de la réaction (1) avec celles de la réaction (3) espérant saisir la nature des modifications qu'entraîne la présence de calcium. Des mesures de vitesse ont été faites à plusieurs températures en présence et en absence de calcium et pour plusieurs concentrations de substrat et de calcium. Dans tous les cas, on obtient des droites, log v_0 en fonction de 1/T, de même pente comme le montre la figure 10 (p. 433). Ce qui prouve :

— que l'énergie d'activation n'est pas modifiée par la présence de calcium quelle que soit la concentration. Par conséquent, la fixation de calcium ne modifie pas sensiblement la structure du complexe activé ;

— que l'on trouve la même énergie d'activation en présence de calcium pour diverses concentrations de substrat, par suite on peut en déduire que K_a, de même que K_m, ne varie pas avec la température ($\Delta H_3 \simeq 0$) et, par conséquent, l'équilibre lactoglobuline-calcium n'est pas modifié par la température.

Par contre, la variation d'entropie qui correspond

à l'activation du complexe ESCa ($\Delta S^*_3 = 24$ U.E.) est légèrement plus faible que celle du complexe ES ($\Delta S^*_1 = 27$ U.E.). La présence de calcium diminue le désordre qu'accompagne cette activation.

Néanmoins, il semble étonnant de constater la forte énergie d'activation trouvée dans le cas de ces réactions ($\Delta H^* = 28.000$ cal.). En effet, les valeurs trouvées dans la littérature correspondent à des

LINDERSTRÖM-LANG ([61]) d'autre part, trouve pour l'hydrolyse de la lactoglobuline une énergie d'activation qui varie en fonction de la température pour atteindre un maximum d'environ 18.000 cal. Toutefois, cet auteur a fait ses expériences en tampon NH_4^+-NH^3 0,1 M (à pH 8,3 et à 30° C), dont le pH varie considérablement avec la température NH_3.

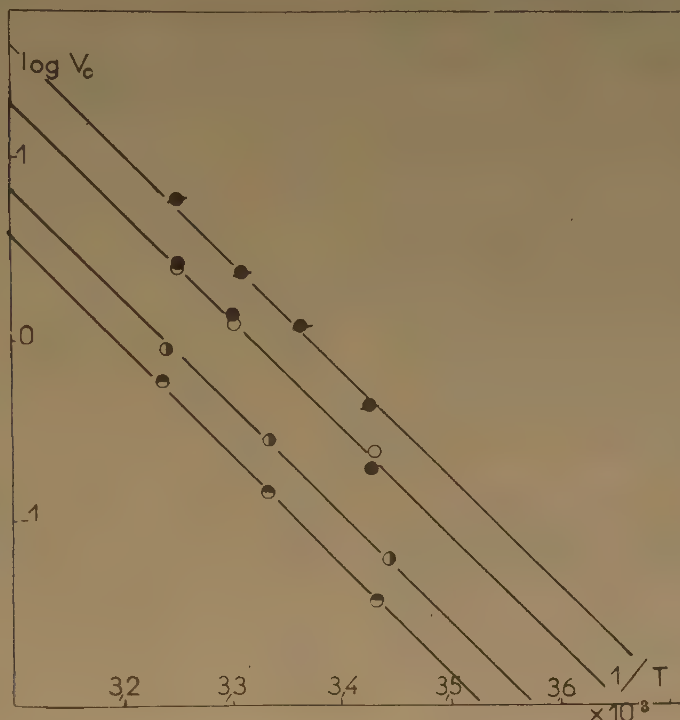


Fig. 10. — Détermination de l'énergie d'activation de la réaction en tampon borate pH 7. *En ordonnées* : on porte le logarithme décimal de la vitesse initiale de protéolyse ; *en abscisses* : l'inverse de la température absolue × 10³.

● sans calcium : e = 281 γ/cm³, s_0 = 20,4 mg/cm³.
○ Ca^{++} : 0,0375 M : e = 409 γ/cm³, s_0 = 18,4 mg/cm³.
◑ Ca^{++} : 0,052 M : e = 280 γ/cm³, s_0 = 5,13 mg/cm³.
◒ Ca^{++} : 0,045 M : e = 371 γ/cm³, s_0 = 4,55 mg/cm³.
-●- sans calcium et sans ClNa dans le tampon : e = 327 γ/cm³, s_0 = 10 mg/cm³.

énergies d'activation plus faibles et à une forte négativité de l'entropie, sauf dans le cas du chymotrypsinogène.

Voici les valeurs données par BUTLER ([13]) correspondant à l'hydrolyse trypsique de différents corps :

	ΔH≠	ΔS*
Benzoyl-argininamide......	14.000 cal.	— 6,2
Chymotrypsinogène	16.300 cal.	+ 8,5
Sturine	11.800 cal.	— 4,7

3. Discussion.

Plusieurs hypothèses se présentent pour rendre compte de ce fort accroissement de l'entropie et de cette grande énergie d'activation.

1. L'énergie d'activation mesurée expérimentalement peut correspondre à l'énergie d'activation

vraie, dans ce cas la trypsine catalyserait faiblement la réaction, ce qui est peu probable.

2. Il peut se produire une variation de pH avec la température. BUTLER [13] met en garde contre cette cause d'erreur possible ; en effet, dit-il, la plupart des réactions sont très sensibles aux changements de pH qui, toutefois, sont généralement très petites dans la région du pH optimum et l'effet de la température sur le pH est négligeable. Dans notre cas, nous opérons en tampon borate M/5 dont les variations de pH entre 15° et 35° sont de l'ordre de 0,05 pH, donc négligeables, et cette hypothèse doit être écartée.

3. Le phénomène peut être plus complexe et impliquer une dénaturation qui expliquerait le fort accroissement d'entropie.

4. Cette augmentation d'entropie peut être due à un départ de molécules d'eau ; le ClNa présent (0,1 M), ou un autre ion du tampon, produit une hydratation de la molécule de lactoglobuline et celle-ci, en passant à la forme activée, perd ses molécules d'eau.

L'expérience nous a montré qu'une influence quelconque de ClNa était à éliminer (voir fig. 10, p. 433).

5. D'autres interactions entre la protéine et le milieu restaient possibles ; on pouvait envisager, par exemple, une action quelconque des ions borate. C'est pourquoi nous avons comparé les variations de la vitesse de protéolyse à diverses températures en tampon phosphate (phosphate monopotassique, phosphate disodique 0,1 M, à pH 7). Deux séries d'expériences ont été effectuées entre 15° et 35° (fig. 11). La cinétique est suivie par mesure de l'absorption dans l'ultraviolet du filtrat après précipitation trichloracétique (voir I). De même que pour le borate, la variation du pH avec la température est négligeable.

Si l'on porte pour chaque expérience le logarithme de v_0 en fonction de 1/T, on obtient des droites parallèles, mais dont la pente est plus faible que dans le cas dû borate (fig. 12) ; par conséquent, l'énergie d'activation est plus faible ($\Delta H^* = 19.000$ cal.) On doit donc admettre que l'on mesure en tampon borate la somme de deux phénomènes : l'activation du complexe et une action du borate variant avec la température. Toutefois, le pH d'une solution de lactoglobuline en tampon borate ne varie pratiquement pas avec la température (0,04 pH entre 18° et 35°). Par conséquent, il faut chercher ailleurs la cause de cette variation.

Nous avons été amené à étudier comparativement l'allure de la protéolyse en tampon borate et en tampon phosphate pH 7 à deux températures (fig. 13 p. 436). Il résulte de cette étude :

1. qu'à 35°, le borate n'affecte ni la vitesse de protéolyse de la lactoglobuline, ni la constante de MICHAELIS du système.

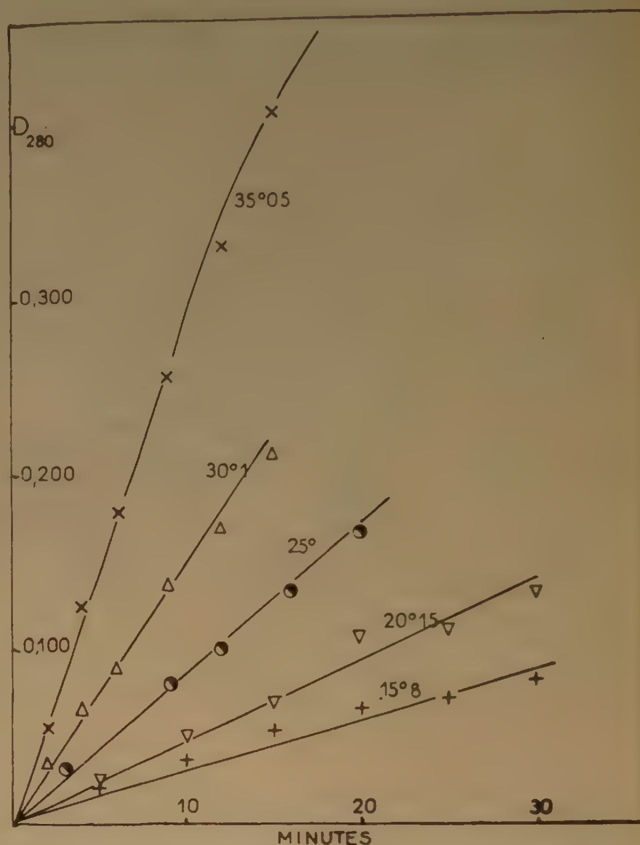


Fig. 11. — Variation de la vitesse de protéolyse à différentes températures en tampon phosphate à pH 7 : $s_0 = 16,5$ mg/cm³, $e = 213$ γ/cm³.

2. qu'à 25°, le borate diminue considérablement la vitesse d'hydrolyse, quoi qu'il ne modifie pas la valeur de K_m. On a donc une inhibition non compétitive de la réaction sous l'influence des ions borate. La diminution de la vitesse observée expérimentalement à cette température (voir fig. 13, p. 436) correspond à 12 % près à celle que permettaient de déduire les valeurs respectives de l'énergie d'activation dans les deux milieux.

Nous pouvons donc conclure que le borate exerce sur la protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine une inhibition du type non compétitif aux températures inférieures à 35°.

On observe également une inhibition totale de l'hydrolyse de la caséine en tampon borate 0,1 M,

même lorsque l'on ajoute des quantités de trypsine de l'ordre de 1 mg/cm³. La fixation du borate, probablement par le substrat, se fait avec une variation d'enthalpie qui n'est pas négligeable, ce qui explique les fortes valeurs de $\Delta H^{\neq}$ trouvées précédemment ; ce que l'on mesurait correspondait d'une part à l'activation du complexe, d'autre part à la fixation de borate par la protéine.

Par conséquent, l'étude des constantes thermodynamiques nous a permis de mettre en évidence une action qui serait probablement restée inaperçue par une étude cinétique simple.

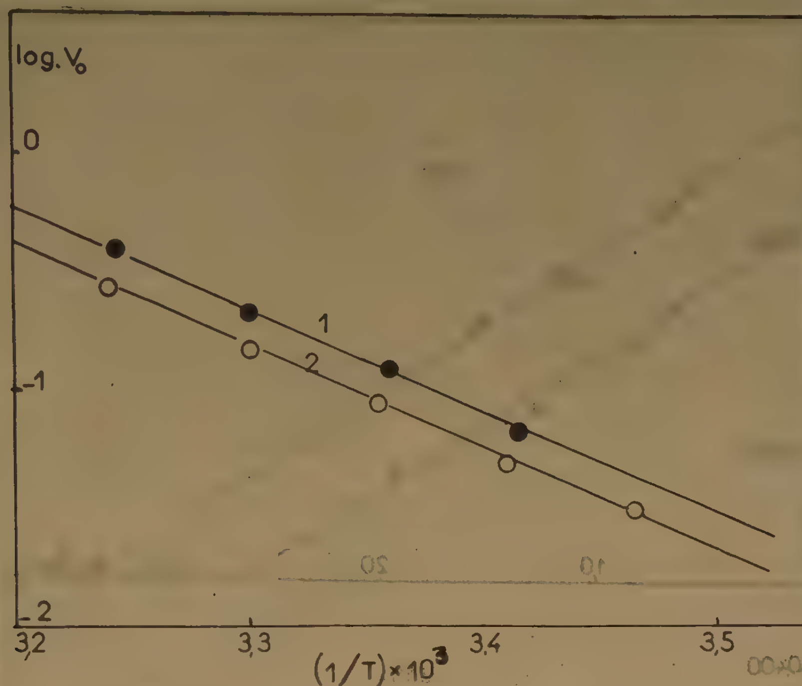


Fig. 12. — Détermination de l'énergie d'activation en tampon phosphate pH 7. La *courbe* 1 correspond à e = 288 γ/cm³, s_0 = 17 mg/cm³ ; la *courbe* 2 correspond à e = 213 γ/cm³, s_0 = 16,5 mg/cm³.

TABLEAU V

Réaction (1)		Réaction (2)	Réaction (3)	
$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_s} E + P$		$S + Ca \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SCa$	$E + SCa \underset{k'_3}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} ESCa \xrightarrow{k_a} E + P$	
Formation du complexe	Activation du complexe	Formation du complexe	Formation du complexe	Activation du complexe
en tampon borate			*en tampon borate*	
$\Delta F_1 = -5.300 \pm 50$ cal $\Delta H_1 \simeq 0$ $\Delta S_1 = 17$ U.E.	$\Delta F_1^* = 19.700 \pm 50$ cal $\Delta H_1^* = 28.000 \pm 500$ cal $\Delta S_1^* = 27$ U.E.	$\Delta F_2 = 3.500 \pm 50$ cal $\Delta H_2 \simeq 0$ $\Delta S_2 = 11$ U.E.	$\Delta F_3 = -4.700 \pm 50$ cal $\Delta H_3 \simeq 0$ $\Delta S_3 = 15$ U.E.	$\Delta F_3^* = 20.600 \pm 50$ cal $\Delta H_3^* = 28.000 \pm 500$ cal $\Delta S_3^* = 24$ U.E.
en tampon phosphate				
$\Delta F_1 = -5.300 \pm 50$ cal $\Delta H_1 \simeq 0$ $\Delta S_1 = 17$ U.E.	$\Delta F_1^* = 19.700 \pm 50$ cal $\Delta H_1^* = 19.000 \pm 50$ cal $\Delta S_1^* = + 3$ U.E.			

CONCLUSION

Cette étude a permis de préciser le mode d'action du calcium sur la protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine. On devait envisager une possibilité d'action à la fois sur l'enzyme et sur le substrat.

Nous avons montré que lorsque la lactoglobuline se trouve en présence de calcium, il s'établit un équilibre. Quoique cette protéine soit susceptible de fixer plusieurs ions calcium par molécule, il résulte de la correspondance entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques impliquant un équilibre

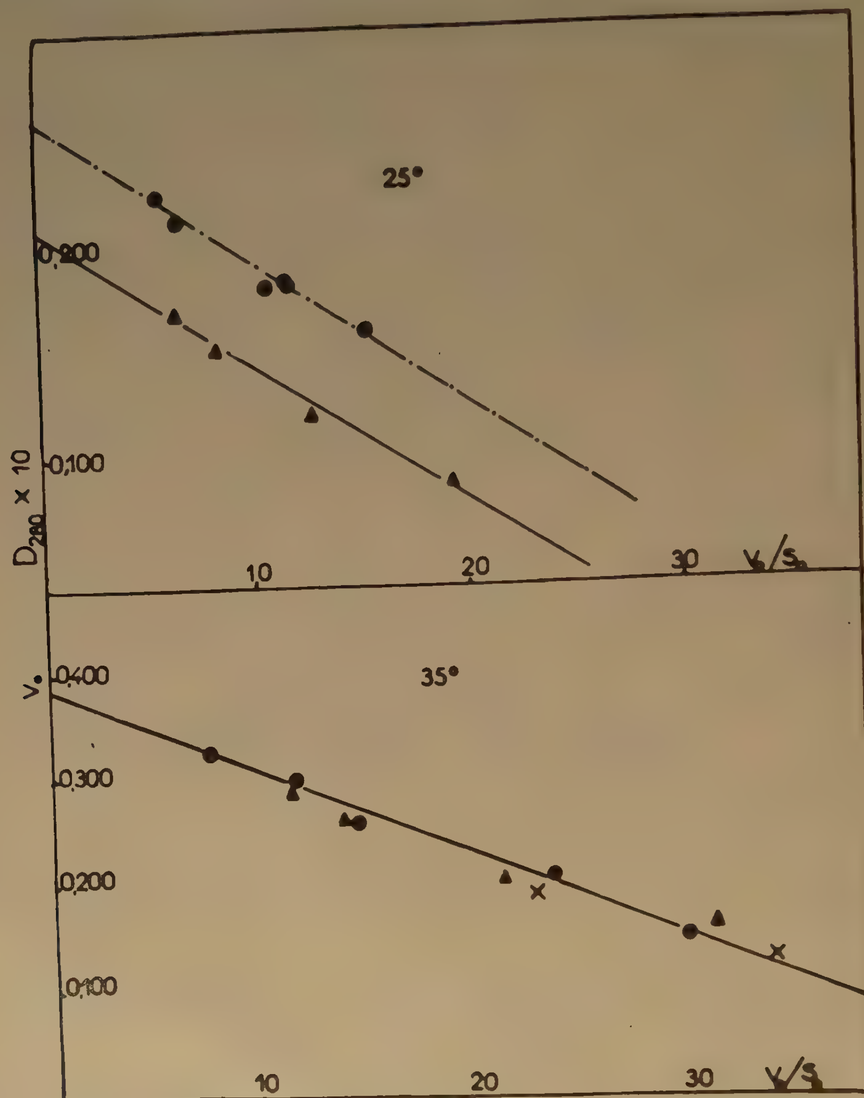


Fig. 13. — Comparaison de K_m et de V_m à pH 7. — ● : en tampon phosphate ; ×, ▲ : en tampon borate. *En haut* à 25° C (e = 254 γ/cm³) ; *en bas* à 35° C (e = 130 γ/cm³).

Mais l'expérience montre que, dans les conditions expérimentales qui ont été décrites, le calcium n'exerce aucune influence sur la trypsine. Ce fait est en accord avec d'autres travaux récents dont les auteurs pour la plupart n'attribuent au calcium qu'un rôle de protecteur contre l'inactivation de la trypsine.

molécule à molécule, qu'un seul ion calcium fixé par molécule de substrat modifie la protéolyse. C'est cet équilibre particulier que nous avons étudié (la constante de dissociation K_{Ca} est $3{,}5.10^{-3}$ M/litre) ; il ne s'établit que lentement en fonction du temps et nous avons pu calculer les constantes k

et k' correspondant à la vitesse de formation et de dissociation de ce complexe ($k = 0{,}17 \pm 0{,}02$ moles/l/sec. et $k' = 6.10^{-4} \pm 0{,}6.10^{-4}$ sec^{-1}).

Pour expliquer l'allure de la protéolyse en présence de calcium, nous avons proposé un schéma simple qui rend compte des principaux faits expérimentaux. Le complexe lactoglobuline-calcium est encore susceptible de subir l'hydrolyse trypsique, quoiqu'il présente pour cet enzyme une affinité plus faible que la lactoglobuline seule. K_a est égal à $6.10^{-4} \pm 0{,}6.10^{-4}$ M/litre alors que K_m a une valeur de $1{,}7 \pm 0{,}3.10^{-4}$ M/litre. Les produits de la réaction sont les mêmes, mais apparaissent avec une vitesse environ trois fois plus faible (la constante spécifique k_a est $0{,}6.10^{-5} \pm 0{,}06.10^{-5}$ liaisons peptidiques détruites par minute et par milligramme d'azote de l'enzyme, alors que k_s correspondait à $2 \pm 0{,}3.10^{-5}$ liaisons peptidiques détruites par minute et par milligramme d'azote de l'enzyme).

Le complexe lactoglobuline-calcium se comporte donc comme un composé défini qui est entièrement hydrolysable par la trypsine, mais avec des constantes différentes de celles que nous avons obtenues dans le cas de la lactoglobuline seule.

Des mesures faites à différentes températures avec et sans calcium permettent de conclure que l'équilibre lactoglobuline-calcium ne varie pas avec la température. D'autre part, l'énergie d'activation du complexe n'est pas modifiée par la fixation de calcium sur la protéine, ce qui prouve qu'aucun changement profond dans la structure du complexe activé n'est produit par cette fixation. Nous devons noter toutefois que la formation ainsi que l'activation du complexe enzyme-substrat s'accompagnent d'une variation d'entropie un peu moins grande en présence de calcium. Le calcium, en se fixant sur la molécule de lactoglobuline, supprime la liberté de quelques groupes d'atomes dans le complexe activé, ce qui rend l'attaque enzymatique plus difficile.

L'étude des constantes thermodynamiques a permis de mettre en évidence une interaction entre la lactoglobuline et les ions borate. Cette interaction, aux températures inférieures à 35°, entraîne une inhibition non compétitive de la réaction de protéolyse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ANSON M. L. — *J. Gen. Physiol.*, 1938, **22**, 79.

(2) ANSON M. L. et MIRSKY A. E. — *J. Gen. Physiol.*, 1933, **17**, 151.

(3) BAIN J. A. et DEUTSCH H. F. — *Arch. Biochem.*, 1948, **16**, 221.

(4) BERGMANN M. et FRUTON J. S. — *Adv. in Enzymol.*, 1941, **1**, 63.

(5) BERGMANN M., FRUTON J. S. et POLLOCK H. — *Science*, 1937, **85**, 410.

(6) BERGMANN M., FRUTON J. S. et POLLOCK H. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **127**, 643.

(7) BIER M. et NORD F. F. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1951, **33**, 320.

(8) BIER M., TERMINIELLO L. et NORD F. F. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1952, **41**, 239.

(9) BRAND E. et KASSELL B. — *J. Biol. Chem.*, 1942, **145**, 365.

(10) BRAND E., SAIDEL M. J., GOLDWATER W. H., KASSELL B. et RYAN F. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1524.

(11) BRIGGS E. et HALDANE J. B. S. — *Biochem. J.*, 1925, **19**, 338.

(12) BUTLER J. A. V. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2968.

(13) BUTLER J. A. V. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2971.

(14) CANNAN R. K., PALMER A. H. et KIBRICK A. C. — *J. Biol. Chem.*, 1942, **142**, 803.

(15) CARR C. H. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1953, **43**, 147.

(16) CASEY E. J. et LAIDLER K. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2159.

(17) CECIL R. et OGSTON A. G. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 33.

(18) CHANUTIN A., LUDEWIG S. et MASKET A. V. — *J. Biol. Chem.*, 1942, **143**, 437.

(19) CHIBNALL A. C., REES H. W. et WILLIAMS E. F. — *Biochem. J.*, 1943, **37**, 354.

(20) CHRISTENSEN J. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1952, **28**, 39.

(21) COHN E. J., LUETSCHER J. A., ONCLEY J. L., ARMSTRONG S. H. et DAVIS B. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3396.

(22) DELEZENNE M. C. — *C. R. Soc. Biol.*, 1905, **59**, 479.

(23) MACDONALD M. R. et KUNITZ M. — *J. Gen. Physiol.*, 1941, **25**, 53.

(24) DUKE J. A., BIER M. et NORD F. F. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1952, **40**, 424.

(25) EADIE G. S. — *J. Biol. Chem.*, 1942, **146**, 85.

(26) EADIE G. S. — *Science*, 1952, **116**, 688.

(27) EBERSOLE E. R., GUTTENTAG C. et WILSON P. W. — *Arch. Biochem.*, 1943, **3**, 399.

(28) ELKINS-KAUFMANN E. et NEURATH H. — *J. Biol. Chem.*, 1948, **175**, 893.

(29) EYRING H. et STEARN A. E. — *Chem. Rev.*, 1939, **24**, 253.

(30) FRIEDENWALD J. S. et MAENGWYN-DAVIES G. D. — *In a Symposium on the Mechanism of Enzyme Action*, Baltimore, 1954.

(31) GIBSON K. D. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **10**, 221.

(32) GOLDSTEIN A. — *J. Gen. Physiol.*, 1943-1944, **27**, 525.

(33) GORINI L. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1951, **7**, 318.

(34) GORINI L. et AUDRAIN L. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1952, **9**, 180.

(35) GORINI L. et AUDRAIN L. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **10**, 570.

(36) GORINI L. et FÉLIX F. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **11**, 535.

(37) GREEN M., GLADNER J. A., CUNNINGHAM L. W. et NEURATH H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2122.

(38) GREEN M. et NEURATH H. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **204**, 379.

(39) GRONWALL A. G. — *C. R. Lab. Carlsberg*, 1942, **24**, 185.

(40) Hadidian Z. et Hoagland H. — *J. Gen. Physiol.*, 1939, **23**, 81.

(41) Haldane J. B. S. — *Enzymes, Longmans, Green and Co.*, London, 1930.

(42) Harmon K. M. et Niemann C. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **178**, 743.

(43) Henri V. — *Thèse*, Paris, 1903.

(44) Hofmann K. et Bergmann M. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **130**, 81.

(45) Hofmann K. et Bergmann M. — *J. Biol. Chem.*, 1941, **138**, 243.

(46) Hofstee H. J. — *Science*, 1952, **116**, 329.

(47) Jacobsen C. F. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1947, **25**, 327.

(48) Jacobsen C. F. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1949, **26**, 455.

(49) Kaufmann S., Neurath H. et Schwert G. W. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **177**, 793.

(50) Klotz I. M. — *Arch. Biochem.*, 1946, **9**, 109.

(51) Klotz I. M. — *Cold Spring Harbor Symp., Quant. Biol.*, 1950, **14**, 97.

(52) Klotz I. M. — *In The Proteins*, Academic Press, New-York, 1953.

(53) Kunitz M. — *J. Gen. Physiol.*, 1947, **30**, 311.

(54) Kunitz M. et Northrop J. H. — *J. Gen. Physiol.*, 1934, **17**, 591.

(55) Labeyrie F. — Résultats non encore publiés.

(56) Labeyrie F. et Yon J. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 186.

(57) Laidler K. J. et Hoare J. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2489.

(58) MacLean F. et Hastings A. B. — *J. Biol. Chem.*, 1935, **108**, 285.

(59) Li C. H. — *J Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2746.

(60) Linderstrom-Lang K. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1927, **17**, n° 4.

(61) Linderstrom-Lang K. — *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1950, **14**, 117.

(62) Linderstrom-Lang K. et Jacobsen C. F. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1941, **24**, 1.

(63) Lindley H. — *Adv. in Enzymol.*, 1954, **15**, 271.

(64) Lineweaver H. et Burk B. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 658.

(65) Ludewig S., Chanutin A. et Masket A. V. — *J. Biol. Chem.*, 1942, **143**, 753.

(66) Michaelis L. et Menten M. L. — *Biochem. Z.*, 1913, **49**, 333.

(67) Miller L. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1938, **23**, 45.

(68) Nelson J. M. et Broomfield G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1025.

(69) Neurath H. — *IIe Congrès International de Biochimie*, Paris, 1952.

(70) Neurath H. et Schwert G. W. — *Chem. Rev.*, 1950, **46**, 70.

(71) Nord F. F. et Bier M. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **12**, 56.

(72) Northrop J. H. — *J. Gen. Physiol.*, 1922, **5**, 263.

(73) Northrop J. H., Kunitz M. et Herriot R. M. — *Crystalline Enzymes*, 2nd Ed., Columbia University Press, 1948.

(74) Ogston A. G. — Communication personnelle.

(75) Palmer A. H. — *J. Biol. Chem.*, 1934, **104**, 359.

(76) Polis B. D., Schmuckler H. W., Custer J. H. et MacMeekin T. L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4965.

(77) Porter R. R. et Sanger F. — *Biochem. J.*, 1948, **42**, 287.

(78) Putnam F. W. et Neurath H. — *J. Biol. Chem.*, 1946, **166**, 603.

(79) Schwert G. W. et Eisenberg M. A. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **179**, 665.

(80) Sizer I. W. — *Adv. in Enzymol.*, 1943, **3**, 35.

(81) Sorensen M. et Sorensen S. P. L. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1939, **23**, 55.

(82) Stearn A. E. — *Erg. Enzymforsch.*, 1938, **7**, 1[illegible]

(83) Stearn A. E. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 113.

(84) Straus O. H. et Goldstein A. — *J. Gen. Physiol.*, 1943, **26**, 559.

(85) Uber F. H. et MacLaren A. D. — *J. Biol. Chem.*, 1941, **141**, 231.

(86) Verbrugge F. — *J. Biol. Chem.*, 1943, **149**, 405.

(87) Waley S. G. et Watson J. — *Biochem. J.*, 1953, **55**, 328.

(88) Willstatter R. et Waldschmidt-Leitz E. — *Ber.*, 1921, **54**, 2988.

(89) Wilson P. W. — *In Respiratory Enzymes*, H. A. Lardy. Ed., Burgess Pub. Co., Minneapolis, 1949.

(90) Yon J. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **233**, 284.

(91) Yon J. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **239**, 448.

(92) Zamecnik P. C., Lavin V. I. et Bergmann M. — *J. Biol. Chem.*, 1945, **158**, 537.

SUR LA POLYMÉRISATION DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE PAR LES RAYONS γ

par ADOLPHE CHAPIRO et EVA MIGIRDICYAN
(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris)

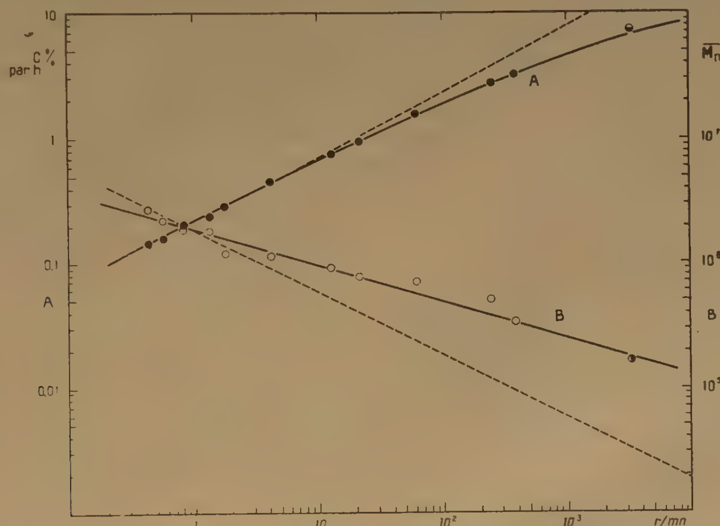
Manuscrit reçu le 2-3-55

Dans deux publications antérieures nous avions décrit nos expériences sur la polymérisation radiochimique du styrolène pur ([1],[2]) et du styrolène en solution dans le toluène ([2]), effectuées dans un grand intervalle d'intensités de rayons γ (0,29 à 410 r/min.).

Nous allons présenter ici quelques résultats obtenus récemment avec le méthacrylate de méthyle.

Les conditions expérimentales étaient identiques à celles de nos expériences antérieures ([3], [2]) : des dilatomètres remplis et scellés sous vide étaient disposés à des distances variables de deux sources de 25 curies de ^{60}Co et de 0,275 curies de radium respectivement. L'avancement de la réaction était suivi en mesurant la contraction de la solution et le degré de conversion final était contrôlé par la pesée du polymère formé. La réaction était arrêtée à des conversions inférieures à 7 % pour éviter les complications dues à l' « effet de gel » ([3]). Dans ce domaine la conversion était une fonction linéaire du temps. Toutes les irradiations ont été effectuées à 19° C. Les masses moléculaires moyennes du polymère étaient calculées à partir des viscosités mesurées dans le chloroforme à 25° à l'aide de la relation de BAYSAL et TOBOLSKY ([4]).

La figure représente, en coordonnées logarithmiques, les variations de la vitesse (courbe A) et de la masse moléculaire moyenne du polymère obtenu (courbe B) en fonction de l'intensité du rayonnement. Sur la même figure nous avons reporté les points expérimentaux obtenus par BALLANTINE et MANOWITZ ([5]) avec une intensité plus élevée : 3120 r/min. (*).



On voit sur la figure que pour les petites intensités tous les points représentatifs de la vitesse se placent

(*) Ces résultats ont été corrigés en tenant compte de la différence entre les deux systèmes de dosimétrie employés. En effet, ces auteurs ont utilisé pour le rendement radiochimique de l'oxydation du sulfate ferreux $G_{Fe^{+++}} = 15{,}6$ ([5]), alors que notre dosimétrie était basée sur $G_{Fe^{+++}} = 20{,}8$ ([6]). L'intensité de 250.000 r/heure se ramène par conséquent dans notre système de dosimétrie à 187.000 r/heure soit 3.120 r/min.

sur une droite de pente 0,5 tandis que pour les intensités élevées nous retrouvons la déviation de la loi en $I^{1/2}$ (droite en pointillé), déjà observée dans le cas du styrolène. On peut remarquer que cette déviation apparaît ici pour des intensités plus petites ce qui est conforme à nos prévisions théoriques (2). En effet le nombre de radicaux libres primaires formés dans le méthacrylate de méthyle par unité de dose est beaucoup plus grand que dans le styrolène (3) et d'autre part l'ouverture de la double liaison se fait plus difficilement dans le méthacrylate [cf. référence (2)].

La déviation de la loi en $I^{1/2}$ pour les masses moléculaires apparaît encore plus nettement malgré la forte dispersion des points expérimentaux. En effet, on voit que seuls les points obtenus avec les plus petites intensités se placent au voisinage d'une droite de pente — 0,5 (droite en pointillé). Pour l'ensemble des points, y compris le point de Ballantine et Manowitz, on obtient une loi expérimentale en $I^{0,26}$. Des expériences sont en cours pour étendre ces résultats à des solutions diluées de méthacrylate dans le but de déterminer les constantes cinétiques nécessaires pour calculer la valeur limite de la vitesse de polymérisation de ce monomère [voir (2)].

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Chapiro et P. Wahl. — *C. R.* 1954, **238**, 1803.

(2) A. Chapiro, M. Magat, J. Sebban et P. Wahl. — Congrès International Chimie Macromoléculaire. Milan-Turin, 1954, sous presse.

(3) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747.

(4) B. Baysal et A. V. Tobolsky. — *J. Polym. Sc.*, 1952, **9**, 171.

(5) D. Ballantine et B. Manowitz. — *B.N.L.*, **229**, (T-35), 1953.

(6) A. Chapiro, J. W. Boag, M. Ebert et L. H. Gray. — *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 468.

MICROCALORIMÈTRE DIFFÉRENTIEL
ÉTUDE DE LA STABILITÉ

par R. CHARUEL
Ingénieur E.F.P., Boursier du C.N.R.S.

et Ph. TRAYNARD
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble et à l'Ecole Française de Papeterie
(Laboratoires de l'Ecole Française de Papeterie)

Manuscrit reçu le 10-2-55

SOMMAIRE

On donne la description sommaire d'un microcalorimètre différentiel à compensation automatique. Une étude théorique de la stabilité a été faite et vérifiée expérimentalement. Le bon accord entre la théorie et l'expérience justifie l'application ultérieure des équations de fonctionnement à l'étude des enregistrements de l'appareil.

I. — INTRODUCTION

Le microcalorimètre que nous présentons a été conçu et construit dans le but d'étudier les réactions d'hydratation des matériaux cellulosiques. Les techniques de fabrication du papier utilisent différents agents, dits de collage, destinés à rendre hydrophobe la fibre cellulosique. On ignore le mode d'action de ces agents. C'est afin de le préciser que nous avons pensé suivre les réactions d'hydratation des matériaux cellulosiques collés en enregistrant leurs effets thermochimiques.

Notre microcalorimètre est qualifiable de différentiel, non parce qu'il mesure des différences de température, mais en ce sens que nous nous sommes donné pour but l'enregistrement de la différentielle du dégagement de chaleur par rapport au temps.

II. — DESCRIPTION DE L'APPAREIL

a) *Principe.* — Il est schématisé par la figure 1.

L'appareil comprend deux compartiments, l'un de mesure, l'autre de référence. Les dégagements de chaleur produits dans le compartiment de mesure créent une différence de température entre les deux compartiments. Des couples thermoélectriques disposés dans chacun des compartiments et montés en série donnent une force électromotrice proportionnelle à la différence de température. Cette force électromotrice est utilisée par un servomécanisme pour injecter dans le compartiment de référence une quantité de chaleur propre à annuler la différence de température. L'enregistrement de la force électromotrice produite par les thermocouples représente donc $\frac{\Delta Q}{\Delta t}(t)$, t désignant le temps. La sensibilité obtenue est de 10^{-3} cal./sec. soit une différence de température de 10^{-5} °C.

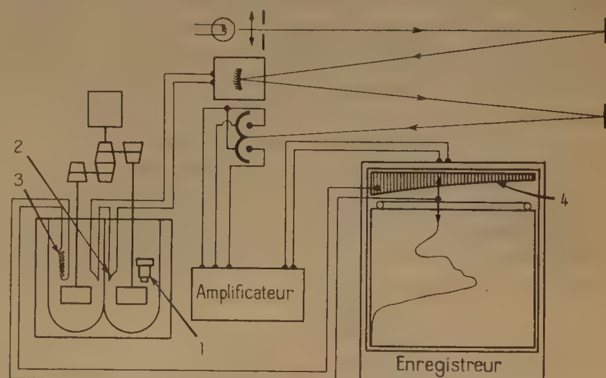


Fig. 1. — Schéma de principe. — 1 : cartouche à réaction ; 2 : thermocouple ; 3. résistance de compensation ; 4. potentiomètre alimentant 3.

b) *Cellules de mesure.* — Elles sont constituées par deux vases de Dewar. Dans chacun de ces vases sont disposés sur des cylindres en chlorure de polyvinyle 89 couples thermoélectriques cuivre constantan. A l'intérieur des récipients ainsi constitués, plongent des agitateurs de cuivre rouge montés sur

baguettes en chlorure de polyvinyle. Il convenait de disposer d'un système de réglage de la vitesse des agitateurs permettant d'obtenir de la part des agitateurs et à la sensibilité près de l'appareil, un apport de calories équivalent dans les deux compartiments. A cet effet, les agitateurs sont liés à un micromoteur synchrone par l'intermédiaire de cones de réduction permettant de faire varier les vitesses dans le rapport 1 à 26.

En outre, dans le compartiment de référence, plonge une résistance chauffante alimentée par le servomécanisme de régulation. Cette résistance est montée dans une gaine de cuivre rouge et de μ métal afin d'éviter toute influence électrique sur les thermocouples. Elle est constituée par du fil de constantan émaillé de 5/10 de diamètre.

Dispositif enregistreur.

Il comprend un galvanomètre, un amplificateur électronique et un potentiomètre enregistreur MECI. Le galvanomètre, branché sur les couples thermoélectriques, donne une déviation proportionnelle à la différence de températures existant entre les deux compartiments.

Un faisceau de lumière parallèle diaphragmé à travers un rectangle est envoyé sur le miroir du galvanomètre. Ce dernier donne du diaphragme une image au point sur les cathodes de deux cellules photoélectriques montées en opposition. Le courant débité par les cellules photoélectriques est envoyé dans un amplificateur jouant simultanément le rôle d'adaptateur d'impédance. C'est un montage résistance capacité à alimentation stabilisée dont le tube actif est une double triode. Les réponses de cet amplificateur sont suivies par un potentiomètre enregistreur MECI. L'ensemble est construit de façon que les élongations du potentiomètre soient proportionnelles aux différences de température existant entre les deux compartiments.

Régulation automatique.

La différence de température existant entre les deux compartiments est utilisée pour déterminer, dans le compartiment le plus froid, l'injection d'une quantité de chaleur telle que l'égalité des températures soit automatiquement réalisée.

Il est indispensable de maintenir les deux compartiments à la même température avec une précision suffisante et d'une façon permanente de façon à éviter le transfert de chaleur d'un compartiment à l'autre par les conducteurs des thermocouples et à rendre égales les fuites thermiques des deux compartiments.

Dans ce but, le scripteur du potentiomètre enregistreur porte un curseur qui se déplace sur un potentiomètre spécialement bobiné pour dissiper, dans une résistance constante placée dans le compartiment le plus froid, une puissance proportionnelle au déplacement du curseur.

La réalisation de ce potentiomètre posait le problème suivant.

Le déplacement du curseur monté sur le scripteur du potentiomètre électronique MECI étant proportionnel à la différence de température entre les deux compartiments, on veut dissiper dans une résistance fixe une quantité de chaleur devant annuler cette différence de température. Tout revient donc à bobiner un potentiomètre dissipant dans une résistance fixe une puissance proportionnelle au déplacement du curseur.

Nous désignerons par ΔT la différence de température maximum entre les deux compartiments.

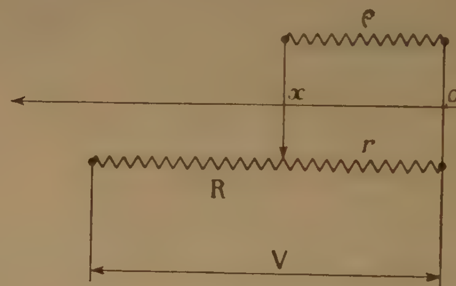


Fig. 2.

par V la tension de chauffage fixe, par x le déplacement du curseur-scripteur, par ρ la résistance fixe de chauffage, par r la résistance du potentiomètre sur laquelle est prise la tension, par v cette tension, par R la résistance totale du potentiomètre, par W_m la puissance maximum devant être dissipée dans ρ, par W la puissance dissipée dans la résistance de chauffage ρ à chaque instant.

On doit avoir :

$$W = Ax$$

D'autre part :

$$W = \frac{v^2}{\rho}$$

Posons $\rho = kR$ et $r = \alpha R$.

Un calcul simple montre que :

$$W = \frac{V^2 k \alpha^2}{R\,[(1 - \alpha)\,\alpha + k]^2}$$

La valeur de k qui, pour une valeur de α donnée et considérée comme maximum, donne à W une valeur maximum, est :

$$k = (1 - \alpha)\,\alpha$$

On a alors :

$$W = \frac{V^2}{4R}\,\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Il faut se fixer une valeur maximum de α comprise entre 0 et 1.

Pour que le système de compensation soit sensible, il faut que $d\alpha/dx$ soit aussi grand que possible. Or, $d\alpha/dx$ est une fonction décroissante de α ; comme W est une fonction croissante de la même variable, nous prendrons $\alpha = 0{,}5$.

On a alors :

$$R = \frac{V^2}{4\,W_m}$$

et :

$$W = W_m\,\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Si l'on désigne par x_0 la valeur maximum de x, on a :

$$\alpha = \frac{x}{x + x_0}$$

Considérons la solution qui consiste à bobiner un fil calibré sur une surface plane dont le contour est déterminé de façon à obtenir la loi recherchée (fig. 3).

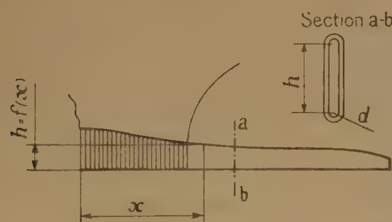


Fig. 3.

Il faut déterminer h de façon que :

$$\alpha = \frac{x}{x + x_0}$$

Soit L la longueur totale de fil bobiné y compris la résistance fixe égale à celle du potentiomètre et l la longueur du fil sur laquelle est prise la résistance r :

$$\alpha = \frac{l}{L}$$

lorsque le curseur passera d'une spire à l'autre, la variation Δl de l sera $\Delta L = 2\,h + \pi d$.

On a donc :

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta l}{L} = \frac{2h + \pi d}{L}$$

D'autre part :

$$\alpha = \frac{x}{x + x_0}$$

Posons :

$$\frac{x}{x_0} = \beta \qquad \text{il vient :} \quad \alpha = \frac{\beta}{1+\beta}$$

en appliquant la formule des accroissements finis, on a :

$$\Delta\alpha = \Delta\beta\,\frac{1}{[1 + \beta + \theta\Delta\beta]^2}$$

θ étant compris entre 0 et 1.

Si l'on compare :

$$\Delta l = \frac{L\,\Delta\beta}{[1 + \beta + \theta\,\Delta\beta]^2}$$

avec :

$$\Delta l = l\Delta\alpha = L\left[\frac{\beta + \Delta\beta}{1 + \beta + \Delta\beta} - \frac{\beta}{1+\beta}\right]$$

on trouve que si $\Delta\beta$ est suffisamment petit, la seule solution possible est $\theta = 0$ et on peut prendre alors :

$$\Delta l = \frac{L\,\Delta\beta}{(1+\beta)^2}$$

On a donc :

$$h = \frac{L}{2}\left[\frac{\Delta\beta}{(1+\beta)^2} - \frac{C}{L}\right]$$

où $C = \pi d$.

Les éléments déterminant le potentiomètre sont donc :

$$R = \frac{V^2}{4\,Wm} \qquad \rho = 0{,}25\ R \qquad \alpha_m = 0{,}5$$

$$h = \frac{L}{2}\left[\frac{\Delta\beta}{(1+\beta)^2} - \frac{C}{L}\right]$$

Le potentiomètre est réalisé en bobinant du fil de 0,5 mm de diamètre sur de la bakélite de 3,5 mm d'épaisseur. Il y a 400 spires jointives. Par suite, $\Delta\beta = 1/400$ et on a :

$$h = \frac{L}{800} - \frac{1}{(1 + \beta)^2} - 0{,}549 \qquad (1)$$

Si l'on se fixe un h minimum de 4 mm, L est déterminé par l'équation (1). On trouve L = 30,4 mètres, R = 83,296 ohms.

En prenant R = 82 ω et L = 2.985,4 cm, on obtient les valeurs de h :

x	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
h	3,18	2,53	2,04	1,656	1,32	1,10	0,90	0,75	0,60	0,48	0,38

qui donnent le profil représenté par la figure 4.

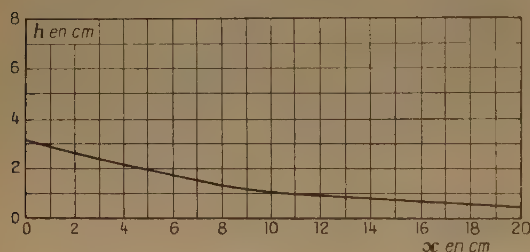


Fig. 4.

Les essais de ce potentiomètre ont montré que le résultat cherché était obtenu avec une précision de 4.10^{-4}.

III. — ÉTUDE DE LA STABILITÉ

Soit $Q_1(t)$ la quantité de chaleur dégagée à l'instant t dans le compartiment de mesure, $T_2(t)$ la température à l'instant t du compartiment de référence.

La différence de température qui en résultera et se fera sentir à l'instant $(t + \theta_1)$ établira un courant de chauffage dans la résistance de compensation, tel que :

$$T_2(t) - \left[T_1(t) + \frac{Q_1(t)}{m_1}\right] = -k^2 i^2 (t + \theta_1) \qquad (1)$$

m_1 et m_2 étant les valeurs en eau des compartiments 1 et 2.

D'autre part, la compensation fera que :

$$\frac{dT_2(t)}{dt} = m\, i^2 (t - \theta_2) \quad \text{avec} \quad m = \frac{R}{Jm_2} \qquad (2)$$

En dérivant l'équation (1) et en substituant (2) dans (1) après avoir posé $i^2(t) = u(t)$, il vient :

$$m\, u(t - \theta_2) - \frac{1}{m_1}\frac{dQ_1(t)}{dt} + k^2 \frac{du}{dt}(t + \theta_1) = 0$$

L'étude de la stabilité revient à étudier les racines de l'équation caractéristique obtenue en cherchant une solution exponentielle.

Considérons donc :

$$m\, u(t - \theta_2) + k_2 \frac{du}{dt}(t + \theta_1) = 0 \qquad (3)$$

Recherchons à cette équation une solution de la forme :

$$u(t) = e^{(\lambda + j\mu)t} \qquad (4)$$

En substituant la forme (4) dans (3), nous arrivons au système suivant définissant les paramètres λ et μ.

$$\begin{cases} \operatorname{cotg} \mu\theta = -\dfrac{\lambda}{\mu} & (5) \\ \lambda^2\theta^2 + \mu^2\theta^2 = a^2 e^{-2\lambda\theta} & (6) \end{cases}$$

où $\theta = \theta_1 + \theta_2$

et $a = \dfrac{m\theta}{k_2}$

Il est commode de prendre pour paramètres de la discussion les quantités λθ et μθ. On est alors ramené à étudier les signes des valeurs de x solutions du système :

$$\begin{cases} \operatorname{cotg} y = -\dfrac{x}{y} \qquad x = -y \operatorname{cotg} y & (7) \\ x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x} & (8) \end{cases}$$

où $x = \lambda\theta$ et $y = \mu\theta$.

Les courbes représentatives des équation (7) et (8) dans la partie du plan des $x\,y$ ne comportant que des y positifs ont l'aspect figuré sur le graphique ci-dessous (fig. 5).

a) $x = -y \operatorname{cotg} y$.

Les zéros de y sont obtenus pour la valeur de x égale à -1.

Les zéros de x sont obtenus pour les valeurs de y défini par :

$$y = \frac{\pi}{2} + 2k\pi$$

Les branches infinies sont obtenues pour $y = k\pi$.

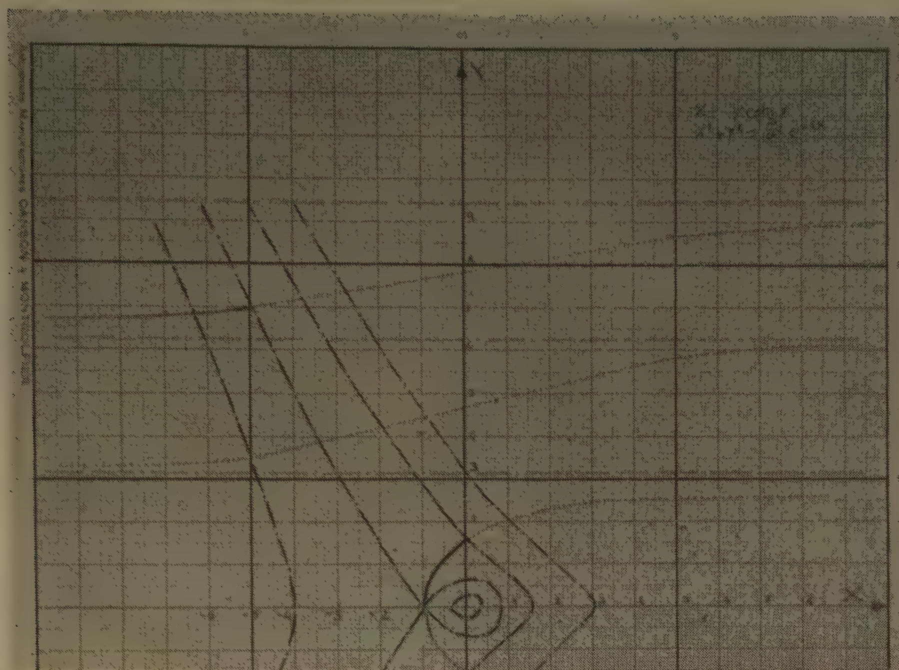


Fig. 5.

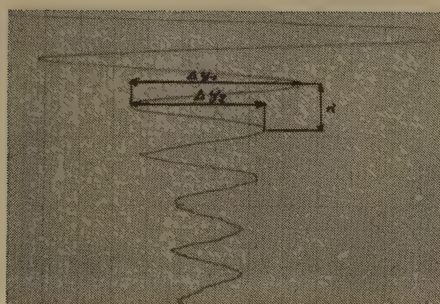


Fig. 6.

b) $x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$

La forme de ces courbes dépend du paramètre a, les valeurs remarquables de a étant $a = \pi/2$, $a = 1/e$.

Pour $a = \pi/2$, la courbe passe par le point $x = 0$ et $y = \pi/2$.

Pour $a = 1/e$, elle présente un point double sur l'axe des x.

Pour $a < 1/e$, elle se décompose en une boucle et une courbe, la boucle ne pouvant couper la courbe — y cotg $y = x$.

Il est à remarquer que la branche de la courbe du demi-plan gauche comprise entre les asymptotes d'ordonnées π et 2π provient de l'élévation au carré effectuée pour éliminer cos $\mu\theta$ et sin $\mu\theta$.

En effet, si l'on considère :

$$ae^{-\lambda\theta} \cos \mu\theta + \lambda\theta = 0$$

ou :

$$ae^{-x} \cos y + x = 0 \tag{9}$$

x est négatif et entre π et $3\pi/2$ cos y est négatif, l'équation (9) ne peut donc être satisfaite car a est essentiellement positif.

Les résultats de cette étude sont donc les suivants :

Pour $a \geq \pi/2$, il y a instabilité.

Pour $a < \pi/2$, il y a stabilité.

Si $\pi/2 > a > 1/e$, on peut avoir encore une racine sur la première branche.

Si $a < 1/e$, il n'y a plus de racine sur la première branche, la stabilité est améliorée.

Tout dépend donc de θ qui fixe l'unité de temps du système.

Vérification expérimentale.

En faisant varier le paramètre a du système au moyen d'un shunt monté sur le galvanomètre, nous avons enregistré pour trois valeurs de θ les courbes représentant la différence de température entre les deux compartiments. Les enregistrements ont l'allure suivante (fig. 6).

Soit τ la pseudo-période du mouvement :

$$\tau = \frac{2\pi}{\mu}$$

Soit δ le rapport :

$$\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2} = \frac{\Delta y_2}{\Delta y_3}$$

Nous avons :

$$\lambda \frac{\tau}{2} = -\log \delta$$

On peut donc calculer λ et μ. On peut mesurer expérimentalement θ et le calculer par l'équation :

$$\text{cotg } \theta\mu = -\frac{\lambda}{\mu}$$

En reportant les points obtenus sur le graphique précédent, on vérifie expérimentalement la théorie.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

τ	$10^2 \lambda$	δ	$10^2\mu$	θ	$\lambda\theta$	$\mu\theta$	réf.
208	— 0,42	1,55	3,02	47,2	— 0,198	1,43	(1)
208	— 0,46	1,63	3,02	46,5	— 0,214	1,41	(2)
139	— 0,935	1,92	4,5	30,5	— 0,285	1,37	(3)
150	— 1,2	2,6	4,16	31	— 0,372	1,29	(4)
127	— 0,582	1,4	4,95	29,3	— 0,17	1,45	(5)
138	— 0,138	1,1	4,55	33,8	— 0,046	1,54	(6)
133	+ 0,37	0,78	4,7	31,6	+ 0,185	1,49	(8)
172	— 0,33	1,33	3,65	40,05	— 0,133	1,48	(7)

Le report dans le plan des x et des y montre que les points se placent bien sur la courbe, sauf 1 (fig. 7).

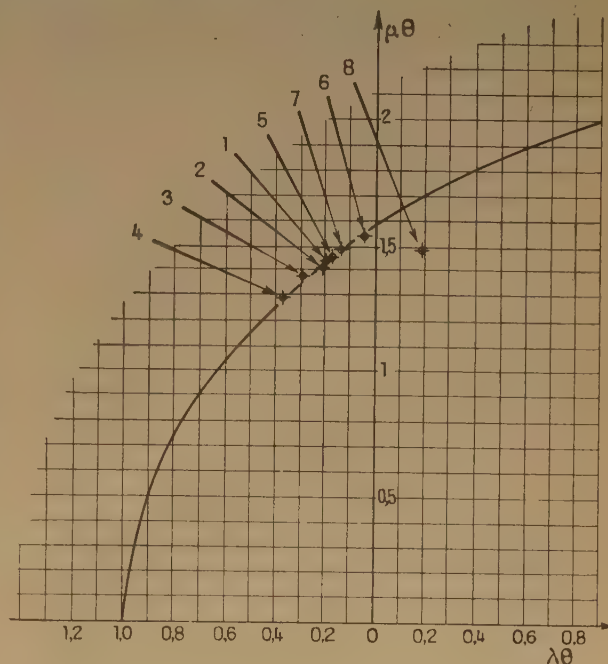


Fig. 7.

Il correspond à un régime instable (point n° 8) et de ce fait, il est difficile d'évaluer λ et μ, car on sort très vite de l'échelle de mesure.

Une vérification supplémentaire consiste à calculer la valeur du paramètre a. Lorsque le galvanomètre est shunté dans un certan rapport, k^2 est multiplié par ce rapport, donc a est divisé par ce rapport.

Or, si nous prenons les points expérimentaux de coordonnées :

x	— 0,372	— 0,17	— 0,046
y	1,29	1,45	1,54

et que nous calculions a, on trouve respectivement :

	c	d	e
a	0,925	1,24	1,48
Sensibilité....	2,84	2	1,75

Le rapport de ces paramètres à 1,24 est de :

$$\frac{d}{c} = 1,34 \qquad \frac{d}{d} = 1 \qquad \frac{d}{e} = 0,835$$

rapports qui correspondent au rapport du shunt, soit :

$$\frac{2,84}{2} = 1,42 \qquad \frac{2}{2} = 1 \qquad \frac{1,75}{2} = 0,825$$

La théorie semble donc se vérifier d'une façon satisfaisante. Il est à remarquer qu'en toute rigueur, il eût fallu, non pas introduire un temps de retard pour représenter les phénomènes de transmission de la chaleur, mais introduire dans l'équation de fonctionnement de l'appareil les équations de transmission de la chaleur.

La vérification expérimentale de la théorie simplifiée que nous avons faite montre que l'introduction d'un temps de retard donne une bonne interprétation des phénomènes.

Il est à remarquer aussi que les racines du système :

$$\begin{cases} \operatorname{cotg} y = -\dfrac{x}{y} \\ x^2 + y^2 = a^2 e^{2x} \end{cases}$$

conduisent à un mouvement pseudo périodique fondamental et à une infinité d'harmoniques. Nous n'avons pas tenu compte de ces harmoniques car leur amortissement est beaucoup plus grand que celui du fondamental et ils se révèlent comme négligeable dès le début du phénomène.

L'étude théorique de la stabilité nous a permis d'obtenir un fonctionnement convenable de l'appareil. Elle sera suivie d'une étude dite de la recopie actuellement en cours, qui peut s'énoncer de la façon suivante.

L'effet thermo-chimique suivant une loi $f(t)$ donnée, quelle est la fonction enregistrée ? Est-ce bien $df(t)/dt$, sinon quel est le facteur de correction à introduire et comment varie-t-il ?

LA NOTION D'ACTIVITÉ DANS LES SOLUTIONS COLLOIDALES
II. L'ACTIVITÉ ET LA PRESSION OSMOTIQUE

par Mme A. DOBRY

Institut de Biologie physico-chimique, Paris (Ve)
(avec la collaboration technique de Mme Vo-Dinh)

Manuscrit reçu le 28-3-55

SOMMAIRE

Le rôle de l'activité des ions en solutions colloïdale est analysé pour les phénomènes qui sont liés à l'existence d'une membrane semi-perméable. Je montre comment la grande variation du coefficient d'activité permet de concilier l'exactitude de l'équilibre de Donnan avec l'invariance de composition de l'ultrafiltrat. L'équilibre de Donnan permet, d'autre part, d'expliquer un résultat expérimental assez inattendu, à savoir que la différence entre la conductibilité de la solution et celle du liquide en équilibre devient négative aux faibles concentrations.

La pression osmotique des solutions de colloïdes minéraux, en présence d'un électrolyte ordinaire, accuse un notable effet Hammarsten. Connaissant les activités de tous les ions et le poids moléculaire du colloïde par la photographie électronique, j'ai pu calculer la pression osmotique théorique de chaque constituant. Je montre expérimentalement qu'à la concentration limite $c \rightarrow 0$, seule la particule colloïdale exerce une pression osmotique.

Dans le mémoire précédent (1), j'ai montré que l'influence électrostatique (entre la particule colloïdale chargée et ses ions compensateurs) est la même pour l'activité (mesurée électrométriquement) et pour la mobilité des ions. On peut calculer la valeur de l'activité en partant des données de la mobilité des ions et inversement. Dans le mémoire présent, je vais analyser la notion d'activité pour les systèmes colloïdaux en présence d'une membrane semi-perméable. Deux phénomènes principaux sont liés à la présence d'une membrane semi-perméable : la répartition à l'état d'équilibre de petits ions diffusibles des deux côtés de la membrane (équilibre de Donnan) et la pression osmotique.

Equilibre de Donnan.

Par suite de la présence du colloïde d'un côté de la membrane, la répartition des ions diffusibles à travers celle-ci est troublée. Lorsque la solution contient en plus un sel, dont un des ions est le même que les ions compensateurs, l'analyse thermodynamique montre que la répartition des ions est telle que le produit des activités des petits ions d'un côté de la membrane est égal au même produit de l'autre côté (équilibre de Donnan). Par exemple, dans toutes les solutions colloïdales que j'ai étudiées, les ions compensateurs étaient les ions chlore et l'électrolyte en supplément, l'acide chlorhydrique ; l'équilibre de Donnan conduit alors à l'expression suivante :

$$a'_{H} \, a'_{Cl} = a''_{H} \, a''_{Cl}$$

où a' sont les activités des ions de la solution, a'' sont celles du liquide en équilibre. La concentration des ions compensateurs et de l'électrolyte ordinaire étant dans la plupart des cas très faible, beaucoup d'auteurs ont admis, par analogie avec les solutions ordinaires, que l'activité des ions est égale à la concentration.

Mais un fait expérimental, connu depuis 50 ans, montre l'impossibilité de substituer la concentration à l'activité. En effet, lorsque l'on ultrafiltre une solution colloïdale, la composition de l'ultrafiltrat reste constante, tandis que la concentration des ions compensateurs augmente progressivement. Le produit des concentrations reste donc constant d'un côté et croît sans cesse de l'autre côté de la membrane. Si l'équilibre de Donnan est vérifié, ceci implique une baisse progressive et considérable du coefficient d'activité des ions compensateurs par la concentration. Il n'existe à ce sujet que quelques travaux montrant que les coefficients d'activité des ions compensateurs, tout en étant faibles, n'accusent pas une variation très grande en fonction de la concentration.

Il n'existe que très peu de vérifications directes de l'équilibre de Donnan et le plus souvent, les auteurs n'ont pas pris de précautions suffisantes pour s'assurer que l'équilibre était réellement atteint. J'ai donc repris l'étude de cet équilibre sur les mêmes solutions colloïdales qui m'ont servi pour l'étude de l'activité et qui ont été décrites dans le mémoire précédent (1).

Je n'ai donc pas procédé par ultrafiltration progressive, comme la plupart des auteurs, puisque la filtration avec une pression supérieure à la pression osmotique est contraire à l'équilibre, mais par un contact prolongé à travers la membrane avec l'ultrafiltrat. Ainsi, l'équilibre pouvait s'établir plus rapidement qu'avec de l'eau pure. L'appareil de contact était simplement un osmomètre en verre avec une membrane en collodion ; l'établissement de l'équilibre a été considéré comme atteint lorsque la pression osmotique est restée constante avec le temps. Pour plus de sûreté, on prolongeait la durée de contact encore pendant deux jours.

Dans le tableau I sont réunis les résultats obtenus ; à titre de comparaison, le tableau contient aussi le produit des concentrations des ions à l'intérieur de la membrane (par suite de la faible concentration de l'acide chlorhydrique dans le liquide en équilibre, le produit des activités dans compartiment extérieur est égal au produit des concentrations).

Nous constatons, d'après le tableau I, que l'équilibre de DONNAN est entièrement vérifié quand on prend les activités mesurées et qu'il n'est pas permis de substituer les concentrations aux activités. Le coefficient d'activité du chlore total de la solution diminue effectivement beaucoup lorsque l'on concentre la solution.

Ainsi, on constate encore une fois que la valeur de l'activité des ions dans une solution colloïdale est entièrement différente de l'activité dans les solutions ordinaires, toutes les deux comparées à la même concentration de ces ions.

TABLEAU I

Validité de l'équilibre de DONNAN

Conc. %	$f a_{Cl}$ Solut.	Solution a_H 10^{-4}	Solution a_{Cl} 10^{-4}	Liquide extérieur a_H 10^{-4}	Liquide extérieur a_{Cl} 10^{-4}	$a_H a_{Cl}$ Solut. 10^{-8}	$a_H a_{Cl}$ liquide 10^{-8}	$C_{Cl} \cdot C_H$ Solut. 10^{-8}
Solutions colloïdales d'hydroxyde de thorium								
Solution n° 1_7.								
2,58	0,50	0,505	20,4	3,24	3,20	10,2	10,3	19,6
1,78	0,59	0,56	15,1	2,8	3,00	8,5	8,4	14,4
0,618	0,71	0,71	7,38	2,35	2,39	5,25	5,6	7,4
0,56	0,72	0,88	6,5	2,56	2,41	5,7	6,18	7,9
0,244	0,72	1,23	4,1	2,32	2,30	5,04	5,33	7,0
Solution n° 2_1.								
1,75	0,64	4,27	42,1	10,75	16,3	179,5	176	281
0,84	0,635	4,1	26,1	9,55	10,7	107	102	168
0,427	0,825	4,7	15,4	7,1	8,77	72	62	88
0,226	0,90	5,13	14,0	7,0	8,3	72	58	80
Solution n° 3_1.								
1,21	0,36	0,4	20,7	2,63	3,07	8,23	8,10	23,2
Solution n° 3_2.								
1,238	0,41	0,28	8,83	1,66	1,28	2,44	2,12	6,0
0,718	0,53	0,38	5,69	1,26	1,76	2,16	2,12	4,06
0,368	0,58	0,51	3,45	1,26	1,43	1,75	1,80	3,05
0,208	0,70	0,63	2,38	1,25	1,21	1,30	1,51	2,14
0,097	0,78	0,69	1,99	1,26	1,26	1,37	1,59	1,77
Solution colloïdale d'hydroxyde de fer n° 1_5								
5,216	0,26	0,14	10,6	1,05	1,24	1,5	1,21	5,60
2,97	0,32	0,24	6,18	1,1	1,19	1,41	1,31	4,64
1,674	0,38	0,45	3,37	1,35	1,24	1,68	1,67	4,47
0,864	0,65	0,50	3,23	1,26	1,27	1,61	1,60	2,50
0,425	0,71	0,525	1,75	0,93	1,05	0,92	0,98	1,29

Différence de conductibilité entre la solution colloïdale et le liquide en équilibre.

Au premier abord, la conductibilité de la solution colloïdale semble devoir être toujours supérieure à celle du liquide en équilibre. En effet, les ions compensateurs et la particule participent à la conduction de l'électricité, en plus du liquide intermicellaire ; la somme devrait donc être toujours supérieure à la conductivité du liquide intermicellaire seul. Or, l'expérience montre l'inverse. La figure 1 reproduit les résultats obtenus ; pour la solution n° 1, d'hydroxyde de fer, l'ordonnée est la différence de conductibilité spécifique $\sigma_i - \sigma_e$, rapportée à l'unité de poids du colloïde. Nous constatons que :

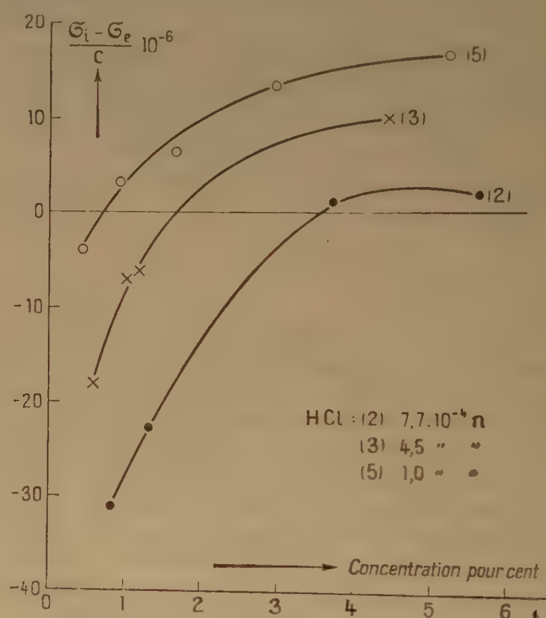


Fig. 1. — Variation de la différence des conductivités en fonction de la concentration. Solution n° 1 d'hydroxyde de fer à divers degrés de dialyse. Les concentrations de HCl indiquées sont celles du liquide à l'extérieur de la membrane, en équilibre osmotique.

1. cette différence devient de plus en plus négative quand la concentration diminue ;

2. elle est d'autant plus négative que le degré de dialyse est plus faible (ou que le liquide intermicellaire contient plus d'électrolytes).

J'ai trouvé dans la littérature deux indications d'une différence négative de conductibilités, qui ne sont d'ailleurs suivies d'aucun commentaire (2). L'explication en est très simple ; comme j'ai montré dans le premier mémoire, la conductibilité d'une solution colloïdale est la somme des produits des activités de tous les ions par leur conductibilité équivalente. Or, les valeurs des activités des ions sont déterminées par l'équilibre de DONNAN. Le calcul suivant montre qu'effectivement, au-dessous d'une certaine concentration, la différence de conductibilités doit devenir négative.

En effet, la conductibilité de la solution est :

$$\sigma_i = a'_{Cl}\,\Lambda_{Cl} + a'_H\,\Lambda_H + (a'_{Cl} - a'_H)\,\Lambda_{coll.}$$
$$= a'_{Cl}\,(\Lambda_{Cl} + \Lambda_{coll.}) + a'_H\,(\Lambda_H - \Lambda_{coll.}) \qquad (1)$$

et celle de l'ultrafiltrat :

$$\sigma_e = a''_{Cl}\,\Lambda_{Cl} + a''_H\,\Lambda_H = a''\,(\Lambda_{Cl} + \Lambda_H) \qquad (2)$$

L'activité de l'ion chlore de la solution est toujours supérieure à celle du liquide en équilibre. Je pose :

$$a'_{Cl} = X\,a''_{Cl}$$

Le rapport X de deux activités se déduit immédiatement des valeurs indiquées dans le tableau I. Par exemple, pour la solution de l'hydroxyde de fer à 0,425 %, il est égal à $1{,}75.10^{-4}/1{,}05.10^{-4} = 1{,}66$; pour la solution de 0,864 % à 2,51, etc. Plus la concentration est grande, plus le rapport X est grand.

Si je pose $a'_{Cl} = X\,a''_{Cl}$, alors, par suite de l'équilibre de DONNAN :

$$a'_H = \frac{a''_H}{X} = \frac{a''_{Cl}}{X}$$

En substituant dans l'équation (1), j'obtiens :

$$\sigma_i = a''_{Cl}\,X\,(\Lambda_{Cl} + \Lambda_{coll.}) + \frac{a''_{Cl}}{X}\,(\Lambda_H - \Lambda_{coll.}) \qquad (3)$$

et :

$$\sigma_i - \sigma_e = a''_{Cl}\left[X\,(\Lambda_{Cl} + \Lambda_{coll.}) + \frac{1}{X}\,(\Lambda_H - \Lambda_{coll.}) - (\Lambda_H + \Lambda_{Cl})\right] = a''_{Cl}\,A \qquad (4)$$

En introduisant les valeurs expérimentales ($\Lambda_{Cl} = 65{,}5$, $\Lambda_H = 350$ et $\Lambda_{coll.} = 35$ à 60 suivant la concentration), nous obtenons une série de courbes pour le coefficient A de l'équation (4) en fonction de X, c'est-à-dire du rapport de l'activité de l'ion chlore de la solution à celle du liquide en équilibre. Ces courbes sont reproduites dans la figure 2. Les courbes de $\sigma_i - \sigma_e$ en fonction de X s'obtiennent par la multiplication de celles-ci avec le facteur a''_{Cl} (concentration du chlore à l'extérieur de la membrane).

Nous voyons d'après la figure 2 que la différence de $\sigma_i - \sigma_e$ devient effectivement négative au-dessous d'un certain rapport X (ou d'une certaine concentration en colloïde), passe par un minimum et devient nulle pour la concentration nulle.

En plus, nous déduisons de l'équation (4) que la différence est d'autant plus négative pour les solutions de faibles concentrations en colloïde que la concentration en électrolyte ordinaire (acide chlorhydrique) dans le liquide intermicellaire est plus grande. Ainsi s'explique que la différence observée $\frac{\sigma_i - \sigma_e}{c}$ est d'autant plus négative que le degré de dialyse est moindre.

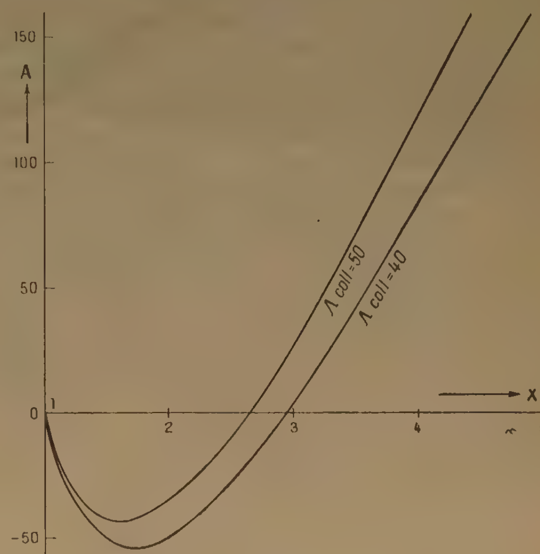


Fig. 2. — Variation du coefficient A en fonction de X.

OVERBEEK a publié récemment (3) une analyse mathématique du potentiel de membranes et a tenté de le relier à la différence de conductivités entre la suspension et le liquide en équilibre. Son équation finale est assez compliquée et contient plusieurs variables. Elle se réduit *pour des faibles concentrations en colloïde*, dans le cas d'une grande densité de charges de particules, à l'expression suivante :

$$E_{Donnan} = \frac{RT}{F}\,(\log.\ a'_{Cl} - \log.\ a''_{Cl}) = \frac{RT}{F}\,ln\,\frac{\sigma_i}{\sigma_e}$$

Malheureusement, les conditions qu'exige cette théorie n'étaient pas réalisées dans mes expériences, en particulier l'identité des vitesses de migration de deux ions de l'électrolyte ajouté à la solution colloïdale. Aussi, si l'on voulait néanmoins l'appliquer on arriverait à un résultat contredit par l'expérience,

à savoir que l'activité des ions Cl de la solution colloïdale serait inférieure à celle du liquide en équilibre (puisque σ_i est inférieur à σ_e, le logarithme de ce rapport serait négatif).

Pression osmotique,

Les pressions osmotiques des solutions colloïdales précédentes ont été déterminées dans les osmomètres décrits antérieurement (4). Les osmomètres étaient en verre et la membrane en collodion. Ces mesures sont assez peu précises aux faibles concentrations : le colloïde abaisse la tension superficielle, l'ascension capillaire devient variable et, vu la grandeur du poids micellaire, elle entraîne une grande marge d'erreurs sur la mesure. Malheureusement, je ne me suis aperçue de la modification de la correction capillaire par le colloïde qu'après avoir effectué plus de la moitié des mesures de pression osmotique ; de sorte que les valeurs de P *aux faibles concentrations* ne sont sûres que pour la dernière dialyse de la solution d'hydroxyde de fer (sol. n° 1_5) et pour la (sol. n° 1_7) d'hydroxyde de thorium.

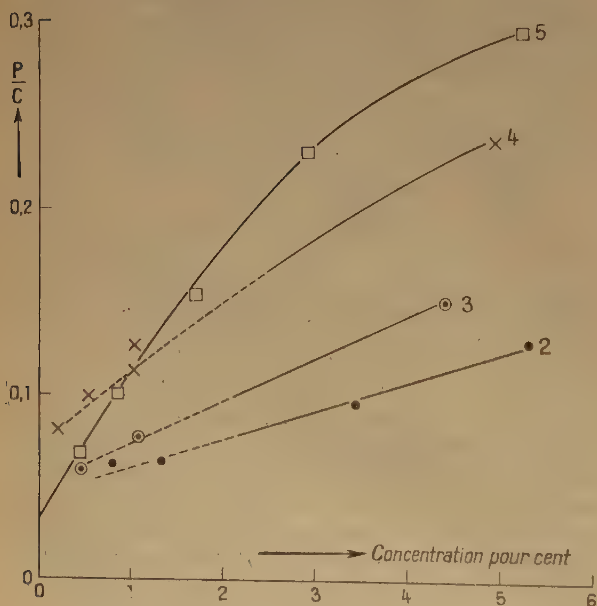


Fig. 3. — P/*c* en fonction de *c*. Solution n° 1 d'hydroxyde de fer. Les numéros des courbes correspondent aux numéros de dialyses. Concentration de HCl à l'extérieur de la membrane : (2) : $7{,}7.10^{-4}$ *n* ; (3) : $4{,}5.10^{-4}$ *n* ; (4) : $3{,}0.10^{-4}$ *n* ; (5) : $1{,}0.10^{-4}$ *n*.

La figure 3 reproduit les P/*c* observés en fonction de *c* et pour divers degrés de dialyse de l'hydroxyde de fer. Les valeurs de P/*c* pour les faibles concentrations de la dialyse n° 2 et 3 ne sont qu'approximatives et ne sont données qu'à titre indicatif. On constate d'après les courbes que la pression osmotique à des fortes concentrations augmente au fur et à mesure de l'élimination de l'acide chlorhydrique du liquide intermicellaire.

Connaissant le poids moléculaire de l'hydroxyde de fer par photographie électronique, ainsi que les activités de tous les ions des deux côtés de la membrane, je peux calculer la pression osmotique de ces solutions. Elle est la somme de la pression P_1 exercée par la particule colloïdale et par celle P_2 des petits ions.

J'admets pour simplifier que la pression osmotique de la particule est proportionnelle à sa concentration :

$$P_1 = RT\frac{c}{M} \quad \text{et} \quad P_2 = RT\,(a'_{Cl} + a'_{H} - a''_{Cl} - a''_{H})$$

Dans le tableau II sont réunies les valeurs ainsi calculées pour la cinquième dialyse, ainsi que les pressions osmotiques observées. On voit d'après le tableau que la pression osmotique exercée est inférieure à celle que l'on calcule à partir des activités mesurées électrométriquement [effet HAMMARSTEN (5)].

L'effet HAMMARSTEN a été constaté sous une autre forme 15 ans auparavant par J. DUCLAUX (6). Il a trouvé que la pression osmotique exercée par un colloïde minéral est toujours inférieure à celle déduite de la conductibilité. Comme j'ai montré dans le mémoire précédent que la conductibilité et l'activité sont intimement liées, les observations de HAMMARSTEN et de DUCLAUX sont équivalentes.

Le coefficient d'activité osmotique n'est donc pas égal à la somme des coefficients d'activité mesurés électrométriquement. Nous allons revenir sur ce point.

TABLEAU II

Pressions osmotiques calculées à partir des activités des ions Solution d'hydroxyde de fer n° 1_5. Poids moléculaire du colloïde 850.000

Conc. %	P_1	P_2	$P_{calc.}$ cm H_2O	$P_{obs.}$ cm H_2O	ΔP	P_3	$\frac{P_3}{P_2}$
5,216	1,53	22,15	23,68	15,15	— 8,53	14,42	0,64
2,97	0,87	10,5	11,37	6,92	— 4,45	6,05	0,58
1,67	0,49	4,3	4,79	2,38	— 2,41	1,89	0,44
0,864	0,254	3,07	3,32	0,85	— 2,47	0,60	0,195
0,425	0,16	1,2	1,36	0,26	— 1,10	0,10	0,074

Dans le tableau II : $\Delta P = P_{calc} - P_{obs}$; P_3 est la différence entre la pression observée et celle exercée par la particule colloïdale. Elle représente donc la pression exercée par les ions compensateurs

(à condition que la pression de la particule soit proportionnelle à la concentration). La huitième colonne donne le rapport de ce P_3 à la pression calculée P_2. Nous constatons que ce rapport est toujours inférieur à 1 et tend vers zéro $c \to 0$. A la limite $c \to 0$, seule la particule colloïdale exerce une pression osmotique. Effectivement, le poids moléculaire osmotique, calculé d'après P/c pour $c \to 0$ est de l'ordre de 830.000 (± 200.000), tandis que celui déterminé par la photographie électronique est égal à 850.000.

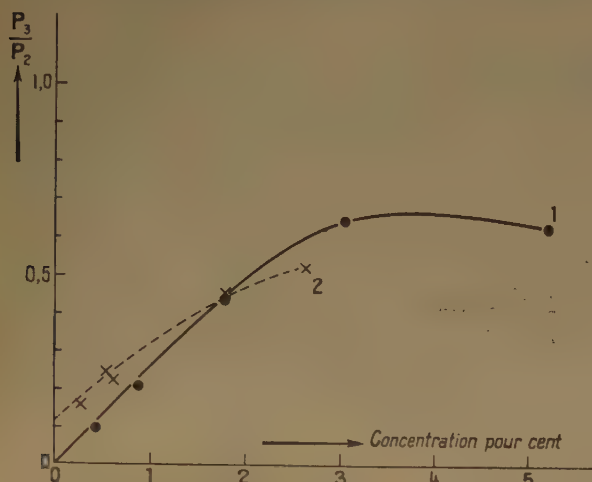


Fig. 4. — P_3/P_2 en fonction de la concentration en colloïde. *Courbe* 1 : solution n° 1_5 d'hydroxyde de fer. *Courbe* 2 : solution n° 1_7 d'hydroxyde de thorium.

Une erreur appréciable sur la grandeur du poids moléculaire de la particule, déterminée par la photographie électronique, n'influe pas beaucoup sur la différence $P_{obs} - P_1$, et ne peut pas changer les conclusions.

Il est impossible de faire la même confrontation des poids moléculaires pour l'hydroxyde de thorium, la photographie électronique donnant uniquement la longueur moyenne des filaments et non leur épaisseur exacte. Néanmoins, un calcul analogue au précédent nous indique que l'effet Hammarsten devient de plus en plus notable lorsque la concentration de l'hydroxyde de thorium diminue, quel que soit le poids moléculaire admis (entre des limites vraisemblables).

Ce résultat est si surprenant qu'il demande à être confirmé sur d'autres solutions colloïdales. Tout se passe comme si les ions compensateurs cessent d'avoir une activité osmotique à mesure que leur coefficients d'activité tend vers l'unité et que leur mobilité tend vers celle des ions dans les solutions diluées ordinaires. Pourtant, les solutions extrêmement diluées de ces colloïdes sont parfaitement stables et les micelles conservent leur charge. On ne peut donc pas admettre que tout le chlore est hydrolysé et qu'il est transformé en HCl libre.

Le système décrit est analogue au système d'un haut polymère dissous dans le mélange d'un solvant et d'un précipitant. Dans le dernier système, par suite d'une attraction plus grande du polymère pour le solvant, la concentration de ce dernier dans la solution colloïdale est supérieure à celle dans le liquide en équilibre (7). Il s'établit, entre le solvant et le liquide précipitant, un équilibre de répartition à travers la membrane, équilibre analogue à l'équilibre de Donnan. Dans les deux cas, la pression osmotique limite donne le poids moléculaire vrai de la particule colloïdale, comme si la pression n'était exercée que par la particule.

En plus, ce résultat est tout à fait opposé à celui que l'on obtient par exemple avec l'acide polyacrylique dissous dans l'eau pure (donc en absence d'une répartition quelconque des ions des deux côtés de la membrane). La variation de P/c en fonction de c pour l'acide polyacrylique est tout à fait contraire à celle que j'ai observée pour les colloïdes minéraux : au lieu de diminuer par dilution, P/c augmente progressivement et sa limite pour $c \to 0$ reste indéterminée.

Dans ce travail, j'ai donc constaté encore une fois le fait connu depuis trente ans que la pression osmotique exercée par les petits ions dans une solution colloïdale n'est pas égale à la différence de leurs activités, mesurées de deux côtés de la membrane. Avant d'aborder ce problème du point de vue théorique, il serait désirable d'établir un plus grand nombre de résultats expérimentaux, car ceux que j'ai constatés ne sont peut-être pas généraux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Dobry A. — *Journ. chim. phys.*, 1955, **52,** 401.
(2) Malfitano. — *C. R. Ac. Sci.*, 1904, **139,** 1222.
Bjerrum N. — *Z. physik. Ch.*, 1924, **110,** 680.
(3) Overbeek J. Th. G. — *J. of Coll. Sci.*, 1953, **8,** 503.
(4) Dobry A. — *Techniques de laboratoire*, édité par Loiseleur, Masson et Cie, 1954, p. 106.
(5) Hammarsten E. — *Bioch. Z.*, 1924, **144,** 383.
(6) Duclaux J. — *J. chim. phys.*, 1909, **7,** 405.
(7) Dobry A. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1940, **22,** 75.

ACTION DE L'AMMONIUM ET DE QUELQUES AUTRES CATIONS SUR L'HYDROLYSE TRYPSIQUE DE LA LACTOGLOBULINE

par Jeannine YON

(Laboratoire de Biologie Physico-Chimique de la Faculté des Sciences)

Manuscrit reçu le 31-3-55

SOMMAIRE

Ce travail est une étude quantitative de l'action de l'ammonium sur l'hydrolyse de la lactoglobuline par la trypsine. En se fixant sur la lactoglobuline, NH_4^+ produit une inhibition non compétitive de la réaction ; l'effet inhibiteur varie très rapidement avec le pH. Nous donnons les constantes thermodynamiques correspondant aux différents processus. L'action de Mg, de K, et de Na est également étudiée.

ACTION DE L'AMMONIUM

On ne trouve que peu de renseignements sur l'action de l'ammonium et aucune étude d'ensemble ne paraît avoir été entreprise sur ce sujet.

On a surtout étudié l'influence des ions ammonium sur le processus de formation de la trypsine. Dans leur travail sur l'action du calcium dans la transformation autocatalytique du trypsinogène en trypsine, MacDonald et Kunitz étudient aussi l'action de différents sels d'ammonium. Ces auteurs montrent que la vitesse de formation de la trypsine active est fortement diminuée en présence de chlorure d'ammonium, mais que la vitesse de formation de la trypsine inactive est diminuée dans les mêmes proportions si bien que finalement le pourcentage de trypsinogène transformé en enzyme actif reste inchangé [4].

Il n'y a pas eu d'investigation systématique concernant l'action de l'ammonium sur l'activité de la trypsine. Toutefois, quelques mesures isolées ont été effectuées : NH_4^+ n'inhibe pas l'hydrolyse de la l-benzoyl argininamide [9] d'après Harmon et Niemann ; d'autre part, il semble sans action sur l'inactivation de la trypsine aux pH alcalins [Bier et Nord [3]].

La nature protéique commune de l'enzyme et du substrat rend possible la fixation d'un ion sur chacune de ces molécules. Il faut donc toujours examiner ces deux possibilités de fixation. Dans le cas de l'ammonium, les quelques données dont on dispose ne permettent pas d'éliminer la possibilité d'une action sur l'enzyme. On sait par exemple que NH_4^+ inhibe totalement certains enzymes tels la fructose diphosphatase [5]. Dès que nous avons mis en évidence l'inhibition de la protéolyse de la lactoglobuline en présence d'ammonium, nous avons donc cherché à savoir si l'action s'exerce sur l'enzyme ou sur le substrat ; cette question devait être résolue pour aborder l'étude quantitative de la cinétique en présence d'ammonium.

A. Action inhibitrice de l'ammonium : aspect qualitatif.

Au cours de ce travail, le procédé opératoire utilisé est, dans ses grandes lignes, le même que celui qui a servi dans le cas de l'ion calcium. Chaque fois que cela a été possible, nous avons suivi l'évolution de la protéolyse en fonction du temps par la méthode titrimétrique de Linderström-Lang. L'emploi de cette méthode dans des milieux contenant $ClNH_4$ nécessitait certaines précautions : tout d'abord, il convient de travailler dans des tubes soigneusement fermés afin d'éviter un départ de NH_3. En outre, pour plus de sécurité, l'évolution des témoins a été suivie en fonction du temps à la même température pendant toute la durée de l'expérience ; en fait, à pH 7 et même à pH 8, on n'a jamais observé de variation supérieure aux erreurs expérimentales.

Les mesures sont généralement faites à pH 7 et à 35°. Toutefois, pour chaque série d'expériences, les conditions seront précisées. Dans presque toutes les expériences, NH_4^+ est utilisé sous forme de chlorure. Après addition de $ClNH_4$, le pH et la concentration sont soigneusement ajustés, afin qu'ils soient identiques dans les deux solutions. Puis, le substrat est laissé en présence d'ammonium pendant au moins deux heures avant le début de la protéolyse.

1. Mise en évidence d'une inhibition.

L'hydrolyse d'une solution de lactoglobuline de concentration moyenne (11 mg/cm³) est totalement inhibée par la présence de fortes concentrations d'ammonium (0,23 M). Ce résultat a été observé à pH 7 et à pH 7,7 (voir fig. 1). On obtient le même résultat que la solution de $ClNH_4$ soit préparée à partir du produit R.P. directement ou à partir du même produit deux fois cristallisé.

0,1 M pH 7,6). La méthode titrimétrique habituelle ne pouvait pas être utilisée pour suivre la réaction dans ces conditions ; en effet, en tampon phosphate pH 7,6, la valeur initiale de titrage devient trop forte. Nous avons été conduit à utiliser une solution 5 % trichloracétique dans l'alcool 30 % qui donne des résultats quantitatifs (voir I).

En tampon phosphate, on observe une inhibition très importante mais non totale pour une concentration d'ammonium qui, en tampon borate, inhibe totalement la réaction (voir fig. 2). La différence des résultats obtenus en tampon borate et en tampon phosphate peut être attribuée à une légère protection exercée par les ions phosphate ; nous discuterons plus loin ce résultat. Quoi qu'il en soit, l'action inhibitrice de NH_4^+ est encore très grande.

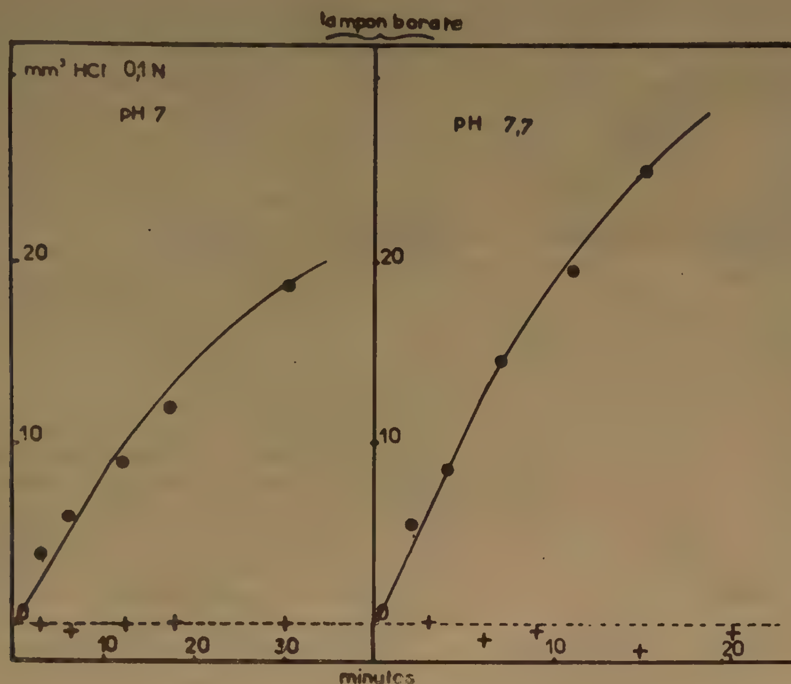


Fig. 1. — Mise en évidence de l'action inhibitrice de l'ammonium.
à gauche à pH 7,2 (s_0 = 9,6 mg/cm³ ; e = 84 γ/cm³ ; (NH_4^+) = 0,225 M).
a droite à pH 7,7 (s_0 = 12 mg/cm³ ; e = 57 γ/cm³ ; (NH_4^+) = 0,235 M).

Après avoir mis en évidence cette action inhibitrice de l'ammonium, nous avons étudié l'influence de différents facteurs : tampon, pH, anion lié à l'ammonium, etc.

2. Influence du tampon.

a) *Tampon phosphate.*

Les deux expériences précédentes ont été effectuées en tampon borate. Pour comparer l'effet obtenu lorsque la réaction se produit dans un autre milieu, on a choisi le tampon phosphate de Sörensen (phosphate disodique et phosphate monopotassique

b) *Tampon chlorure d'ammonium-ammoniaque.*

La plupart des expériences de Linderström-Lang sur la protéolyse de la lactoglobuline ont été effectuées dans le tampon $ClNH_4$-NH_4OH 0,1 M pH 8,3 ([61], [62], [63]). On pouvait se demander si, dans ces conditions, la vitesse de protéolyse n'est pas diminuée

par l'ammonium du tampon. Nous avons donc comparé les vitesses d'hydrolyse en fonction du temps dans le tampon NH_4^+-NH_3 pH 8,3 avec les vitesses obtenues dans le tampon borate au même pH et à la même température (35°). Toutefois, la variation du pH du tampon de Linderström-Lang avec la température est assez importante (0,25 pH pour 10°) et il faut l'ajuster soigneusement à la température de 35°.

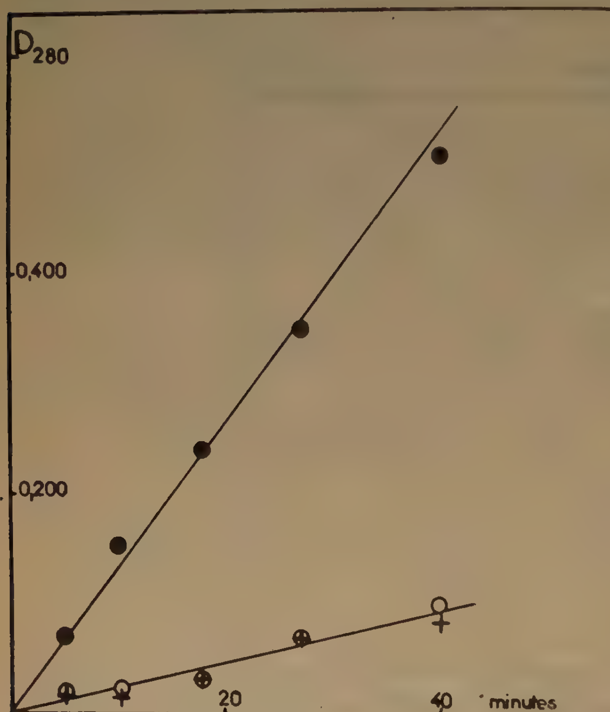


Fig. 2. — Influence de NH_4^+ sur la protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine en tampon phosphate pH 7,6. s_0 = 11,1 mg/cm³ ; e = 61 γ/cm³

● sans NH_4^+ ○ 0,22 M NH_4^+ + 0,27 M NH_4^+

Pour plus de sécurité, l'évolution de la protéolyse en fonction du temps a été suivie d'abord par la méthode titrimétrique, puis par la méthode spectrophotométrique après précipitation trichloracétique. Dans les deux cas, le résultat est identique : les courbes d'hydrolyse en fonction du temps en tampon borate et en tampon NH_4^+-NH_3 sont superposables. La protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine ne subit donc aucune inhibition dans le tampon de Linderström-Lang à pH 8,3 et à 35°.

Ce résultat ne pouvait être attribué à une différence dans l'ionisation de l'ammonium entre pH 7 et pH 8,3. En effet, le pK de dissociation de NH_4^+ ayant une valeur de 9, la concentration à pH 8,3 de NH_4^+ (sous forme ionisée) est 0,074 M ; une telle concentration de NH_4^+ produit encore à pH 7 une inhibition appréciable (environ 80 % ; voir plus loin). Par conséquent, l'inhibition semble plutôt la conséquence d'une fixation de NH_4^+ par un groupe complètement dissocié à pH 8,3.

3. Influence du pH sur l'action inhibitrice de NH_4^+.

Nous avons donc été conduit à étudier systématiquement l'action de NH_4^+ sur la protéolyse de la lactoglobuline à divers pH, pour une concentration qui inhibe totalement la réaction à pH 7 (0,19 M). Les concentrations de l'enzyme et du substrat étaient les mêmes pour toutes ces expériences (e = 68 γ/cm³ ; s_0 = 10,4 mg/cm³). L'étude de la protéolyse en absence et en présence de NH_4^+ 0,19 M a été faite pour plusieurs valeurs de pH (depuis pH 7 jusqu'à pH 9) ; le pH du tampon de référence était mesuré préalablement à l'électrode d'hydrogène. Pour ces expériences, le tampon borate était préparé de la même manière que le tampon borate pH 7 (acide borique M/5, borax M/20, NaCl 0,1 M d'après Palitzsch). La protéolyse est effectuée à 35°, on la mesure par la méthode spectrophotométrique après précipitation trichloracétique. Les courbes d'hydrolyse en fonction du temps permettent la comparaison des vitesses obtenues avec et sans NH_4^+ à pH 7,78 ; 8,01 ; 8,13 ; 8,21 ; 8,32 et 8,93 (voir fig. 3, p. 355). On voit très nettement que l'effet de NH_4^+ qui était total à pH 7 diminue assez brusquement pour s'annuler complètement à pH 8,32. Au-delà de cette valeur, NH_4^+ ne semble plus exercer aucune inhibition sur la protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine, comme le montre la figure 4. Par conséquent, on doit admettre que NH_4^+ se fixe sur un des groupes qui se dissocient dans cet intervalle de pH ; le pK de dissociation, correspondant à la moitié de NH_4^+ fixé, se place à pH 8,15. Ceci peut suggérer la fixation de NH_4^+ par les groupements histidine.

On pourrait penser que, en tampon phosphate, la dissociation des groupes fixant NH_4^+ commencerait à un pH légèrement inférieur.

4. Action du sulfate d'ammonium.

La diminution de la protéolyse sous l'influence de $ClNH_4$ ne pouvait être attribuée qu'au cation d'après les résultats obtenus avec d'autres chlorures. Lorsque l'on utilise le sulfate d'ammonium, pour une concentration de 0,23 M NH_4^+, on observe un arrêt total de la protéolyse analogue à ce que l'on observe en présence de chlorure. C'est donc bien à l'ion ammonium que l'on doit attribuer l'action inhibitrice dont nous allons maintenant chercher à définir la nature.

B. ACTION DE L'AMMONIUM SUR LE SUBSTRAT.

Nous rencontrons ici le même problème que celui qui s'est posé à propos du calcium : l'action inhibitrice s'exerce-t-elle sur l'enzyme ou sur le substrat ou résulte-t-elle d'une action sur chacune de ces deux protéines ? Dans le cas du calcium, la question a pu être résolue aisément par suite d'une différence dans la vitesse de fixation de cet ion sur la trypsine et sur la lactoglobuline. Nous avons donc commencé par chercher s'il existe une différence analogue dans la vitesse de fixation de l'ion ammonium sur l'enzyme et sur le substrat.

1. L'action inhibitrice est très rapide.

On utilise un récipient à deux diverticules où des prélèvements sont effectués en fonction du temps [voir III, (17)]. Par ce procédé, nous avons pu observer que l'inhibition se produit immédiatement : on obtient le même résultat, que l'enzyme ait été maintenu pendant trois heures en présence d'ammonium,

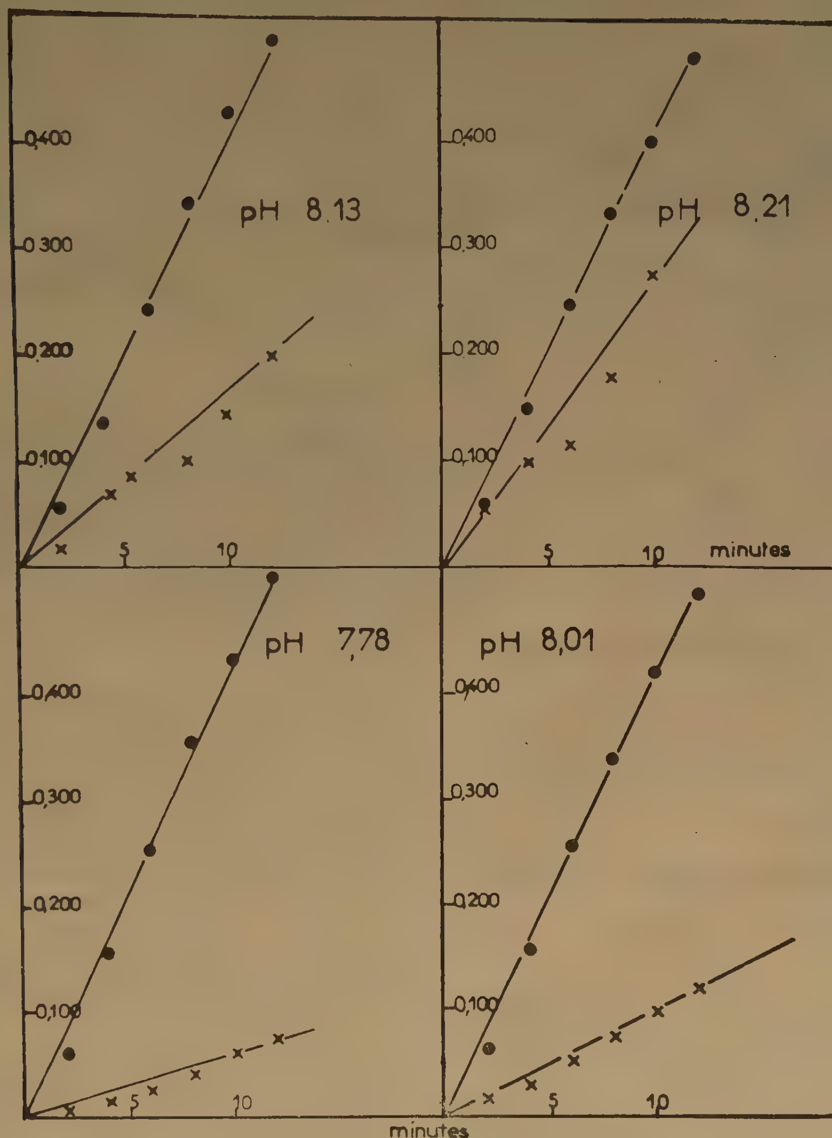


Fig. 3. — Vitesse d'hydrolyse de la lactoglobuline à différents pH, en absence (cercles noirs) ou en présence de NH_4^+ 0,2 M (croix noires)

s_0 = 10 mg/cm³ ; e = 68 γ/cm³.

ou que celui-ci ait été ajouté au dernier moment. L'effet inhibiteur est donc très rapide.

2. Effet d'une nouvelle addition de trypsine en cours de protéolyse.

Dans les conditions qui conduisent à une inhibition totale (0,25 M NH_4^+), si l'adjonction d'une quantité d'enzyme supplémentaire fait démarrer l'hydrolyse, c'est que l'inhibition s'exerce sur l'enzyme. L'expérience a montré que des quantités importantes d'enzyme (jusqu'à 1.880 γ/cm^3) ajoutées en cours de réaction ne déplacent pas l'inhibiteur.

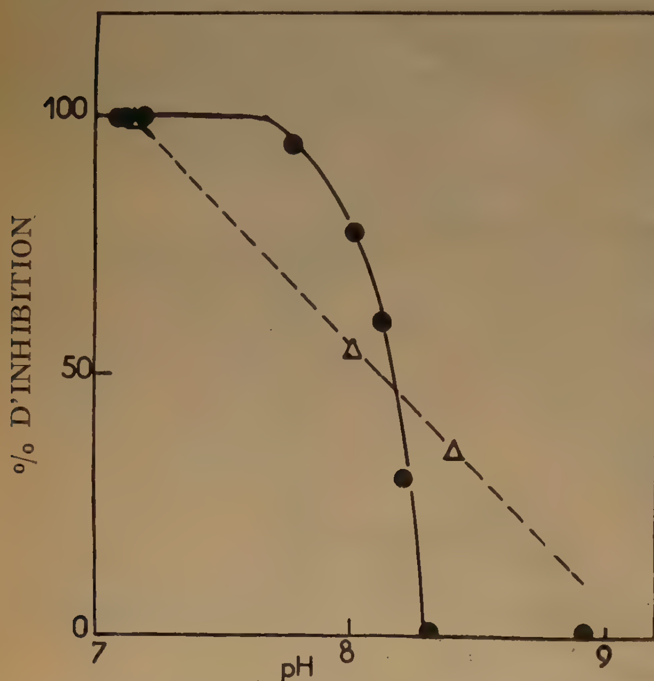


Fig. 4. — Influence du pH sur l'action inhibitrice de l'ammonium : courbe en traits pleins ; de la triméthylamine : courbe en pointillés.

3. Action de l'ammonium sur l'hydrolyse de divers substrats.

a) *Caséine.*

Nous avons suivi l'hydrolyse de la caséine par la technique de Kunitz ([16]).

L'une des solutions est exempte de NH_4^+, l'autre contient 0,245 M NH_4^+ qui est resté pendant trois heures en présence de substrat. Nous avons comparé l'effet de NH_4^+ sur la vitesse de protéolyse avec une concentration d'enzyme moyenne (35 γ/cm^3) et avec une concentration d'enzyme suffisamment forte (93 γ/cm^3) pour que la réaction s'achève rapidement. Les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas n'indiquent, aux erreurs d'expérience près, aucune différence en présence ou en absence d'ammonium.

Toutefois, lorsque l'on maintient pendant 15 heures la caséine en présence d'ammonium à la glacière vers 1 à 2°, on observe une très légère inhibition (environ 10 %) comme l'indique le tableau suivant :

Expérience n°	NH_4^+ en M/litre	v_0 en D_{280}/min.	e en γ/cm^3
1	0	0,0310	15,1
	0,24	0,0280	
2	0	0,0490	22,6
	0,22	0,0440	

On peut donc conclure, d'après la différence d'action sur la lactoglobuline et la caséine que l'inhibition observée est due à un blocage de la molécule de substrat. Elle ne s'exerce probablement pas sur l'enzyme.

b) *Hémoglobine.*

L'hémoglobine utilisée est préalablement dénaturée par l'urée conformément à la méthode d'Anson ([1], [2]). On mesure la protéolyse en fonction du temps d'après la technique décrite par cet auteur. La présence des ions ammonium (0,2 M) n'entraîne qu'une très légère diminution de la vitesse d'hydrolyse de l'hémoglobine.

c) *Sérumalbumine.*

L'action de NH_4^+ 0,22 M a été étudiée sur la sérumalbumine en tampon borate pH 7,1. L'hydrolyse de la protéine a été suivie par la méthode de Linderström-Lang. A cette concentration, l'ion ammonium supprime totalement la protéolyse de la sérumalbumine. Il existe une similitude de comportement entre la lactoglobuline et la sérumalbumine vis-à-vis de la fixation des ions ammonium.

L'action de l'ammonium s'exerce donc très probablement sur le substrat, et les différents substrats de la trypsine ne présentent pas la même susceptibilité pour fixer les ions NH_4^+.

On peut aussi invoquer un autre argument en faveur de cette assertion. La réaction de la protéolyse de la lactoglobuline en présence d'ammonium 0,2 M est totalement inhibée, pour une concentration moyenne de substrat de l'ordre de 10 mg/cm³, quoique les concentrations de l'enzyme varient entre

44 γ/cm³ et 1.880 γ/cm³. Si l'inhibition s'exerçait sur l'enzyme, on devrait d'autant plus avoir une inhibition totale pour les faibles concentrations d'enzyme utilisées lors de l'hydrolyse de la caséine. Or, la réaction s'effectue normalement. On a donc un certain nombre d'arguments excluant la possibilité d'une inhibition de l'enzyme.

C. Action de l'ammonium sur l'activité de la trypsine.

Il a été prouvé que le calcium protège la trypsine contre son inactivation aux pH supérieurs à 5. On pouvait se demander si l'ammonium n'exerce pas une action analogue. Quoiqu'il soit sans action sur la trypsine dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, une possibilité d'action sur l'enzyme dans d'autres conditions n'était pas à exclure. C'est pourquoi nous avons voulu étudier son influence sur l'activité de la trypsine :

— à pH 7,5 qui est la région d'activité maximale de la trypsine ;

— à pH 5 qui est le pH de la solution que nous ajoutons au temps zéro de la réaction.

1. Action de l'ammonium sur la trypsine à pH 7,5.

Nous avons comparé les variations de l'activité de la trypsine en fonction du temps lorsque cet enzyme est placé à pH 7,56 (tampon phosphate) et à 35° en présence de $ClNH_4$ 0,32 M, ainsi qu'en absence de ce cation. Nous avons suivi la perte d'activité pendant cinq heures en présence et en absence d'ammonium. L'activité de la trypsine est mesurée par la méthode de Kunitz (16) ; elle est exprimée en unités trypsine (U.T.). Le tableau I résume les résultats obtenus en fonction du temps d'incubation. Les résultats indiquent une perte d'activité importante au bout de cinq heures ; en présence de $ClNH_4$, cette perte d'activité est légèrement inférieure, mais la différence ne dépasse pas 10 %, ce qui est trop faible pour que l'on puisse conclure à une action protectrice de NH_4^+. Bier et Nord (3) ayant mesuré l'activité de la trypsine au bout de 25 heures avec et sans ammonium, n'ont noté aucune différence. Ces résultats ne sont pas contradictoires, car la perte d'activité, bien qu'un peu ralentie par la présence des ions NH_4^+ doit être totale au bout de 25 heures dans les deux cas.

Tableau I

Perte d'activité en absence de $ClNH_4$

Temps d'incubation	Activité exprimée en U.T.	Activité restante en %	Perte d'activité en %
0	$3{,}9.10^{-3}$ (*)	100	0
10 minutes	$1{,}94.10^{-3}$	50	50
1 heure	$0{,}8.10^{-3}$	20,5	79,5
3 heures	$0{,}2.10^{-3}$	5,1	94,9
5 heures 30	$0{,}14.10^{-3}$	3,6	96,4
Perte d'activité en présence de $ClNH_4$			
0	$3{,}9.10^{-3}$	100	0
10 minutes	$2{,}75.10^{-3}$	71	29
1 heure	$1{,}8.10^{-3}$	46,4	53,5
3 heures	$0{,}8.10^{-3}$	20,5	79,5
5 heures 30	$0{,}54.10^{-3}$	16,4	83,6

(*) L'activité $4.10^{-3} \pm 0{,}2.10^{-3}$ est prise comme maximum d'activité de la trypsine que nous employons.

2. Action de l'ammonium sur la trypsine à pH 5.

Nous avons refait la même expérience, mais en ajoutant cette fois à la caséine l'enzyme conservé à *pH* 5 à 35° en présence ou non d'ammonium. Dans cette expérience, nous nous sommes contenté d'une seule mesure pour chaque temps d'incubation. La protéolyse est mesurée après 10 minutes de digestion de 1 cm³ de caséine, la concentration de l'enzyme étant 9,85 γ/cm³. Le tableau II rend compte des résultats.

Tableau II

Temps d'incubation à 35° et à pH 5		D_{280}
1. sans $ClNH_4$	0	0,231
	5 heures	0,237
2. avec $ClNH_4$ 0,39 M	45 secondes	0,220
	15 minutes	0,210
	30 minutes	0,221
	60 minutes	0,213
	5 heures	0,200

Au moins pendant une heure, NH_4^+ ne semble pas avoir d'action sur la trypsine ; les très légères différences observées sont de l'ordre des erreurs expérimentales.

D. Etude de l'équilibre lactoglobuline-ammonium.

1. Influence de diverses concentrations de NH_4^+ sur la vitesse de protéolyse de la lactoglobuline.

Puisque l'ammonium ne semble avoir aucun effet sur l'enzyme dans nos conditions d'expérience, la diminution de la vitesse de protéolyse observée lorsque ce cation est présent dans le milieu peut être considérée comme la conséquence de la fixation des ions NH_4^+ sur le substrat.

Tous les ions susceptibles d'être fixés sur le substrat n'agissent pas obligatoirement sur la protéolyse. On peut même considérer que seul intervient dans la partie initiale de la protéolyse, un ion fixé en position particulière par rapport à une liaison peptidique de la molécule de substrat. Il est légitime d'admettre que cette fixation de l'ammonium par le substrat est réversible ; en effet, nous avons vu qu'à pH 8,3, on n'observe plus aucun effet, même si la solution s'est trouvée préalablement à un pH inférieur. On peut donc écrire l'équilibre :



$$L + NH_4^+ \rightleftharpoons LNH_4$$

avec :

$$\frac{(L)\ (NH_4^+)}{(LNH_4)} = K_{NH_4}$$

(L) représentant la concentration de lactoglobuline et (NH_4^+) la concentration d'ammonium, K_{NH_4} la constante de dissociation apparente.

Lorsque l'on fait varier la concentration de NH_4^+ à partir de faibles concentrations (10^{-3} M) jusqu'à des concentrations assez fortes (0,25 M), on n'observe d'abord aucun effet, puis, à partir d'une concentration de 5.10^{-3} M environ, la vitesse de protéolyse diminue de plus en plus et finit par s'annuler vers 0,2 M environ (tabl. III,). Alors qu'en présence de calcium la vitesse de protéolyse tendait vers une valeur limite non nulle, ici elle s'annule pour des concentrations relativement faibles de NH_4^+. Autrement dit, dès que la molécule est saturée en NH_4^+, elle n'est plus susceptible de subir l'attaque enzymatique.

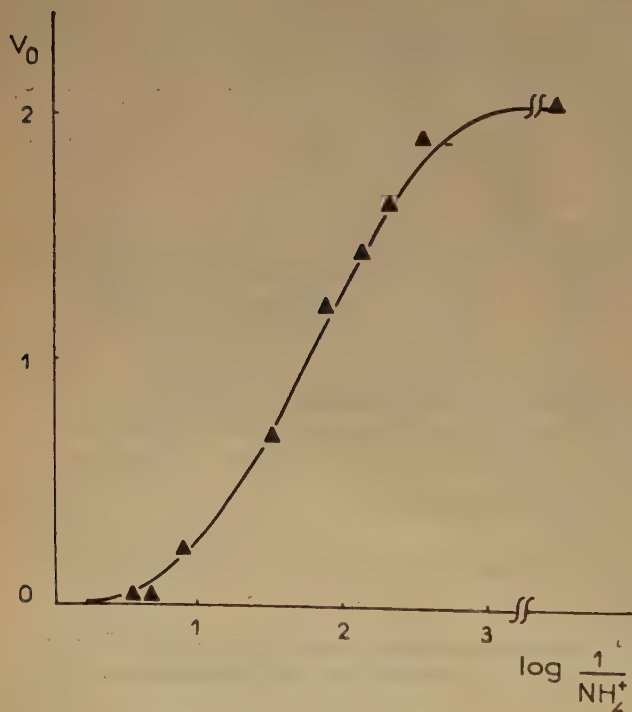


Fig. 5. — Détermination de pK_{NH_4}. — s_0 = 12,25 mg/cm³ ; e = 134 γ/cm³. — La courbe tracée représente la courbe théorique (voir texte), la dispersion des points expérimentaux autour de cette courbe reste dans la limite des erreurs expérimentales.

La représentation semi-logarithmique $v_0 = f[\log 1/(NH_4^+)]$ donne une courbe dose-effet qui permet d'obtenir le pK_{NH_4} et la constante de dissociation K_{NH_4} correspondant à la demi-saturation de la molécule en ions NH_4^+ qui interviennent dans la vitesse de protéolyse. Le tableau III indique les résultats pour plusieurs concentrations de lactoglobuline ; les vitesses de protéolyse sont données à la fois en fonction de la concentration de NH_4^+ et du cologarithme de cette concentration.

On obtient finalement :

Tableau III

s_0 = 6,38 mg/cm³, e = 100 γ/cm³			s_0 = 12,26 mg/cm³, e = 134 γ/cm³		
(NH_4^+)	$\log \frac{1}{(NH_4^+)}$	v_0	(NH_4^+)	$\log \frac{1}{(NH_4^+)}$	v_0
0		1,4	0		2
0,00123	2,92	1,4	0,00275	2,56	1,9
0,00246	2,61	1,4	0,0046	2,337	1,64
0,0031	2,51	1,4	0,0074	2,13	1,42
0,00615	2,21	1.10	0,0128	1,89	1,28
0,007	2,16	1,12	0,0255	1,53	0,68
0,0123	1,92	0,85	0,128	0,89	0,24
0,0246	1,62	0,5	0,24	0,67	0
0,0615	1,21	0,2			
0,123	0,92	0,07			
0,24	0,60	0			

v_0 représente le nombre de liaisons peptidiques détruites par minute et par cm³ × 10^7.

pour :

s_0 = 6,38 mg/cm³ pK_{NH_4} = 1,82

s_0 = 12,26 mg/cm³ pK_{NH_4} = 1,80 ; 1,78

Les différences observées sont inférieures aux erreurs expérimentales. La valeur moyenne: $pK_{NH_4} = \bar{1},89 + 9,93$ correspond à :

K_{NH_4} = 1,5 10^{-2} M ± 0,2 10^{-2} M.

2. Nombre maximum d'ions NH_4^+ fixés par molécules de lactoglobuline.

Nous avons vu précédemment que la molécule de lactoglobuline fixe un certain nombre d'ions

calcium, mais un seul, placé en position particulière par rapport à une liaison peptidique sensible, a une influence sur la vitesse de protéolyse. Avant de discuter la signification de K_{NH_4}, nous avons d'abord cherché à déterminer par une méthode analytique directe le nombre d'ions fixés par molécule de substrat dans les conditions où nous avons entrepris la détermination de K_{NH_4}. Nous utilisons la méthode de LINDERSTRÖM-LANG qui permet d'apprécier le nombre de groupes titrés sur la molécule de lactoglobuline d'après la valeur initiale de titrage. Ce nombre varie avec la concentration de $ClNH_4$. Si l'on porte graphiquement l'inverse de ce nombre en fonction de l'inverse de la concentration d'ammonium, on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées donne l'inverse du nombre maximum d'ions fixés, d'après la relation [5] :

$$\frac{\text{Prot. tot.}}{(NH_4^+)\ \text{fixé}} = \frac{K}{m} \frac{1}{(NH_4^+)} + \frac{1}{m}$$

dans laquelle *m* représente le nombre maximum d'ions fixés par mole de protéine et K la constante de dissociation intrinsèque.

La figure 6 résume les résultats obtenus.

Par suite de la présence d'un excès d'ammonium, nous pouvons admettre que la concentration de NH_4^+ libre est pratiquement égale à la concentration totale de NH_4^+.

En extrapolant pour $1/(NH_4^+) = 0$, on trouve que le nombre maximum d'ions NH_4^+ fixés par molécule de substrat est égal à 12 ± 2. La précision sur la pente n'est pas suffisante pour permettre de déduire la constante intrinsèque. Cette méthode est extrêmement peu précise puisqu'elle repose sur l'évaluation de faibles différences ; elle permet seulement d'apprécier un ordre de grandeur.

Discussion.

D'une part, la méthode titrimétrique montre que la molécule de lactoglobuline est susceptible de fixer plusieurs ions NH_4^+. D'autre part, la variation de la vitesse de protéolyse en fonction de la concentration de NH_4^+ permet de déterminer une constante K_{NH_4} qui correspond à la demi-vitesse d'hydrolyse. La signification de K_{NH_4} trouvée de cette manière doit être discutée. Plusieurs cas peuvent, en effet, se présenter :

— ou bien tous les ions qui se fixent sur la molécule de substrat contribuent à modifier la vitesse de protéolyse ;

— ou bien l'un d'eux seulement, placé au voisinage d'une liaison peptidique sensible, intervient dans la partie initiale de la réaction. Il semble en effet assez peu probable que les ions placés en d'autres points éloignés puissent exercer une influence assez forte.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons comparé la courbe expérimentale avec la courbe théorique calculée en supposant qu'un seul ion fixé par molécule de lactoglobuline intervient dans la protéolyse et en prenant comme constante $K_{NH_4} = 1{,}5.10^{-2}$ M. La figure 5 (p. 458) nous montre que ces deux courbes sont superposables.

On peut conclure qu'un seul NH_4^+ fixé en position particulière sur la molécule de lactoglobuline entraîne une diminution de la vitesse de protéolyse. La constante K_{NH_4} est bien la constante de dissociation d'un équilibre entre l'ion ammonium et un certain groupe de la molécule de lactoglobuline. Elle représente la constante d'inhibition de la réaction, constante d'inhibition d'un type un peu particulier

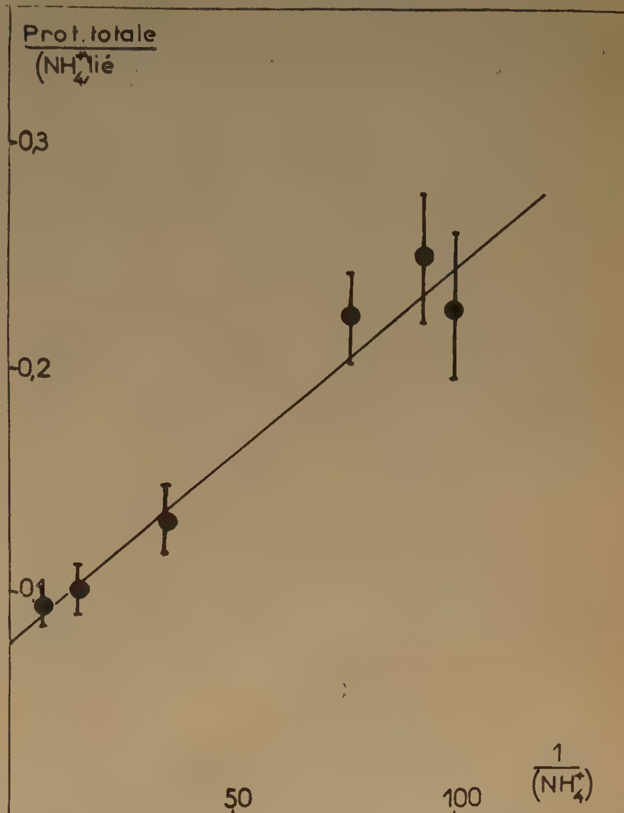


Fig. 6. — **Détermination du nombre maximum d'ions NH_4^+ fixés par molécule de lactoglobuline.**

puisque l'inhibiteur se fixe sur le substrat. D'autre part, puisque *s* n'est pas négligeable devant K_m, la méthode de détermination de K_{NH_4} n'est valable qu'à condition que la forme de l'inhibition soit non

compétitive. C'est ce que nous avons cherché à vérifier, quoique la constance de K_{NH_4} pour des concentrations de substrat variant du simple au double pouvait déjà le laisser prévoir.

E. Forme de l'inhibition.

Nous venons de voir que l'inhibiteur agit en se fixant sur le substrat et non sur l'enzyme. Cette fixation est telle qu'au-delà d'une certaine concentration, la lactoglobuline ne peut plus être hydrolysée par l'enzyme. Nous avons vu que les différentes formes d'inhibition, compétitive, non compétitive ou « uncompetitive » (c'est-à-dire action de l'inhibiteur sur le complexe intermédiaire), conduisent aux mêmes formules que l'inhibiteur soit fixé sur l'enzyme ou sur le substrat. Si l'on utilise la représentation d'Eadie [6], la pente et l'intersection avec l'axe des vitesses prennent des valeurs caractéristiques suivant la forme d'inhibition impliquée dans la réaction [voir tabl. I [17]]. Toutefois, comme nous l'avons déjà fait remarquer, ces formules ne s'appliquent que tant que la concentration de l'enzyme est faible devant celle du substrat et tant que la concentration du substrat reste faible devant celle de l'inhibiteur, de sorte que celui-ci soit toujours en excès dans le milieu. Nous utilisons des concentrations telles que les équations classiques peuvent encore s'appliquer.

Tableau IV

$ClNH_4$ M/l	e γ/cm³	v_0 L.P. (*) min./cm³ × 10^7	s_0 mg/cm³	v'_0 L.P. (*) min./cm³ × 10^7	v'_0/s_0
0,0109	113	0,94	25,4	1,17	0,046
		0,74	13,2	0,925	0,070
		0,57	6,5	0,71	0,109
		0,36	3,05	0,45	0,147
0,026	141	0,6	16,2	0,6	0,037
		0,48	8,25	0,48	0,058
		0,35	4,05	0,35	0,086
		0,215	2,15	0,215	0,094
0,064	156	0,45	24,3	0,407	0,0165
		0,37	12,5	0,335	0,0267
		0,24	6,35	0,217	0,0342
		0,16	3,18	0,145	0,0426

(*) L.P. : liaisons peptidiques hydrolysées.

Nous avons donc étudié les variations de la constante de Michaelis complexe K'_m et de la vitesse maximum de protéolyse V_m, en présence de différentes concentrations d'ammonium. L'étude cinétique a été faite pour trois concentrations de $ClNH_4$ (0,0109 M ; 0,026 M ; 0,064 M). Le tableau IV indique les valeurs trouvées pour la vitesse initiale de protéolyse en fonction de la concentration de substrat. Afin de pouvoir établir une comparaison, toutes les vitesses sont calculées pour 140 γ/cm³ d'enzyme ayant une activité de 3,9 U.T. ; nous appelons v'_0 la valeur obtenue.

Si l'on porte sur un même graphique les droites expérimentales $v'_0 = f(v'_0/s_0)$, ainsi que la droite correspondant à la cinétique en absence de NH_4^+ calculée pour la même concentration d'enzyme, on trouve qu'elles sont parallèles (voir fig. 7). K'_m reste

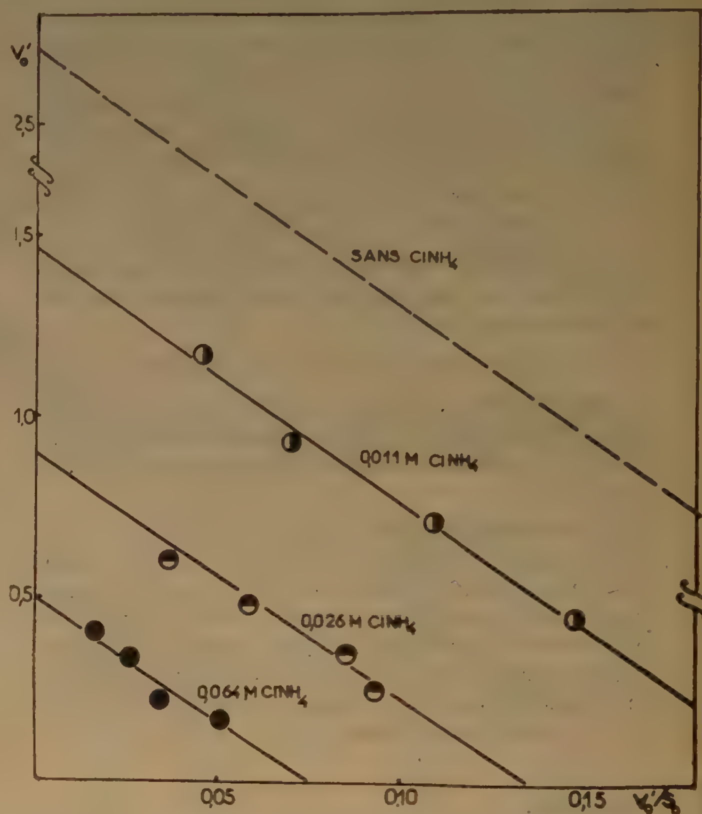


Fig. 7. — Nature de l'inhibition par l'ammonium. — Etude des droites $v_0 = f(v_0/s_0)$. — La parallélisme des droites montre nettement que le blocage de la lactoglobuline par l'ammonium est du type non compétitif (e = 140 γ/cm³).

identique à K_m quelle que soit la concentration d'ammonium, ce qui prouve que l'inhibition est du type non compétitif ; autrement dit, les ions ammonium ne se fixent pas sur le même groupe du substrat que l'enzyme.

Toutefois, la précision n'était pas suffisante pour permettre la détermination de K_{NH_4} par cette méthode. En effet, la relation (2) [17] peut s'écrire :

$$K_{NH_4} = \frac{V'_m\,(NH_4^+)}{V_m - V'_m} \qquad (7)$$

Le calcul portant sur la différence de deux vitesses obtenues à 10 % près, une faible erreur sur la vitesse entraîne obligatoirement une erreur considérable sur K_{NH_4}. Mais nous pouvons calculer V_m d'une part d'après la relation (7) en utilisant la valeur de K_{NH_4} déterminée au moyen de la courbe $v_0 = f(\log 1/NH_4^+)$ ($K_{NH_4} = 1{,}5.10^{-2} \pm 0{,}1.10^{-2}$ mole/litre), d'autre part d'après la relation $V_m = k_s, e, k_s$ étant égal à $1{,}8.10^{-5}$ liaisons peptidiques détruites par minute et par milligramme d'azote de l'enzyme et e à 140 γ/cm^3. Le tableau ci-après montre qu'il existe un accord assez satisfaisant entre les valeurs de V_m obtenues par ces deux procédés :

(NH_4^+)	V'_m	V_m calc. d'après la relation (7)	V_m calc. d'après $V_m = k_s\ e$
0,0109 M	$1{,}46.10^{-7}$	$2{,}6.10^{-7}$	$2{,}7.10^{-7}$
0,026	$0{,}9\ .10^{-7}$	$2{,}5.10^{-7}$	
0,064	$0{,}5\ .10^{-7}$	$2{,}6.10^{-7}$	

Les différences trouvées sont de l'ordre des erreurs expérimentales. On peut donc conclure que l'inhibition, bien que s'exerçant sur la molécule de substrat est de la forme non compétitive.

Action de la triméthylamine.

Nous avons vu que NH_4^+ se fixe sur un groupe de la protéine dont le pK de dissociation se place vers pH 8,15. Il était intéressant d'étudier l'action d'une base plus forte, la triméthylamine $N(CH_3)_3$. Elle est utilisée sous forme de chlorhydrate ; son titre est vérifié par dosage d'azote (*). On opère de la même manière qu'avec NH_4^+. Les solutions sont généralement préparées à l'avance : c'est-à-dire que la triméthylamine reste en contact avec le substrat au moins trois heures avant le début de la réaction. La protéolyse est suivie par la méthode de LINDERSTRÖM-LANG à pH 7 et par la méthode spectrophotométrique à partir de pH 8. Une première expérience faite à pH 7,15 montre qu'une concentration de triméthylamine de 0,26 M inhibe totalement la réaction. Pour une concentration de 0,14 M, on a une inhibition de 85 %, ce qui est à 8 % près l'inhibition produite par une même concentration de NH_4^+. Comme NH_4^+, la triméthylamine ne produit aucune inhibition de l'hydrolyse de la caséine au même pH. Par conséquent, à pH 7,15, on constate une similitude d'action assez grande entre l'ion ammonium et la triméthylamine.

Deux autres expériences ont été effectuées à pH 8,01 et 8,42 (voir fig. 4) ; il y a une diminution nette de l'action inhibitrice avec le pH ; mais cette diminution est plus lente que celle qui se produit avec NH_4^+. Les courbes d'inhibition en fonction du pH obtenues avec les deux inhibiteurs se coupent à pH 8,15 qui correspond à 50 % d'inhibition aussi bien pour NH_4^+ que pour la triméthylamine. Ceci semble indiquer que les deux inhibiteurs se fixent sur les mêmes groupes de la lactoglobuline.

L'interprétation des résultats conduit aux remarques suivantes :

1. L'inhibition n'est probablement pas la conséquence d'un effet stérique ; en effet, d'une part la forme d'inhibition implique la possibilité de formation du complexe intermédiaire ; d'autre part si cela était, la molécule de triméthylamine, par suite de l'encombrement, devrait entraîner une inhibition plus forte que NH_4^+. Or, il n'en est rien entre pH 7 et pH 8,15. Donc, il faut admettre que ces inhibiteurs agissent en changeant la répartition des charges au voisinage d'une liaison peptidique sensible.

2. La diminution de l'inhibition avec le pH peut provenir d'une variation de la charge de l'ion ajouté. Or, si cela était, on aurait une inhibition de 50 % à pH 9,2 avec NH_4^+ dont la constante de dissociation est $1{,}8.10^{-5}$, et à pH 9,86 avec la triméthylamine dont la constante de dissociation est $7{,}4.10^{-5}$. Cette variation ne peut provenir que d'une modification de la charge d'un groupe du substrat dont le pK de dissociation est 8,15 ; ce qui peut suggérer une fixation par un groupe histidine ou lysine. Mais l'hypothèse d'une fixation sur les groupes lysine doit être rejetée. En effet, la trypsine n'attaque une liaison peptidique qu'au voisinage d'une arginine ou d'une lysine ([10], [11]) ; et de plus, il semble établi que le εNH_2 doit être libre ([10]), probablement pour permettre la fixation de l'enzyme. Or, une fixation de l'inhibiteur sur le même groupe que l'enzyme est incompatible avec le type d'inhibition non compétitif.

Il reste donc la possibilité d'une fixation par les groupes histidine qui se trouveraient au voisinage d'une liaison peptidique sensible.

F. ÉTUDE DES VARIATIONS AVEC LA TEMPÉRATURE : ÉNERGIE D'ACTIVATION.

Comme nous l'avons fait pour le calcium, nous avons cherché à déterminer les constantes thermodynamiques en présence de NH_4^+. On est en présence d'un système relativement simple :


(1) $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$


(2) $S + NH_4^+ \rightleftharpoons SNH_4$


(3) $ES + NH_4^+ \rightleftharpoons ESNH_4$

(*) Nous tenons à remercier Mme LABEYRIE qui a effectué ce dosage.

Deux processus principaux sont à envisager : la formation des complexes ES, SNH_4, $ESNH_4$ et l'activation du complexe ES, la présence de NH_4^+ dans le système pouvant entraîner une modification de l'énergie d'activation.

Nous avons comparé les vitesses de protéolyse à diverses températures (fig. 8) ; l'étude est faite en tampon borate pH 7 et en présence de différentes concentrations de $ClNH_4$, l'hydrolyse est suivie par la méthode titrimétrique de LINDERSTROM-LANG.

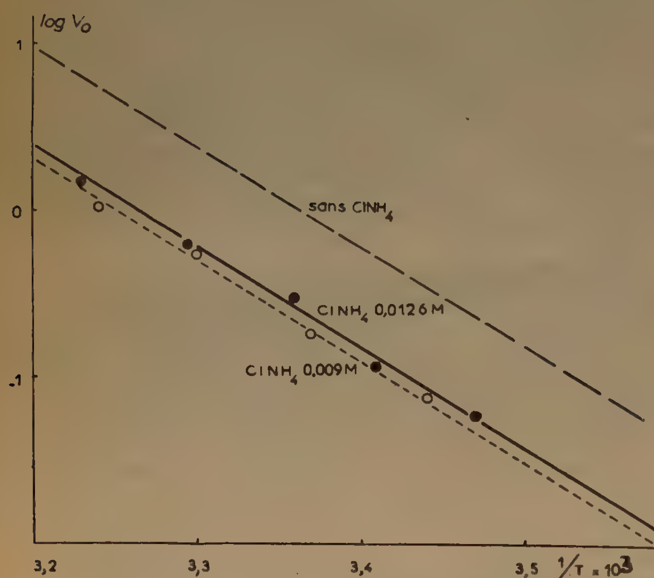


Fig. 8. — Détermination de l'énergie d'activation en présence d'ammonium ;
$ClNH_4$ = 0.0126 M $s_0 = 8{,}15$ mg/cm³ $e = 365$ γ/cm³
$ClNH_4$ = 0,009 M $s_0 = 6{,}37$ mg/cm³ $e = 245$ γ/cm³

Le tableau V donne les résultats concernant la vitesse initiale de protéolyse à chaque température en indiquant pour chaque expérience la concentration de NH_4^+ utilisé.

TABLEAU V

$s_0 = 8{,}15$ mg/cm³ $e = 365$ γ/cm³ $(NH_4) = 0{,}0126$ M				$s_0 = 6{,}37$ mg/cm³ $e = 245$ γ/cm³ $(NH_4) = 0{,}0089$ M			
t	$1/T10^{-3}$	v_0	log v_0	t	$1/T10^{-3}$	v_0	log v_0
36°5	3,23	1,5	0,18	35°1	3,24	1,1	0,04
30°65	3,29	0,63	$\bar{1}{,}80$	30°1	3,30	0,6	$\bar{1}{,}77$
24°3	3,36	0,3	$\bar{1}{,}47$	24°8	3,37	0,175	$\bar{2}{,}24$
20°2	3,41	0,102	$\bar{2}{,}02$	17°8	3,44	0,08	$\bar{2}{,}88$
15°1	3,47	0,058	$\bar{2}{,}76$				

v_0 est exprimé en liaisons peptidiques détruites par minute et par cm³ × 10^7.

La comparaison des droites log $v_0 = f(1/T)$ avec et sans ammonium, montre que l'énergie d'activation est la même dans les deux cas. La pente de la droite correspond à 0,62 ± 0,02, c'est-à-dire la même valeur que celle que nous avions trouvée en tampon borate avec et sans calcium. Par conséquent, la présence d'ammonium n'entraîne pas de variation dans l'énergie d'activation du complexe intermédiaire.

Quoique la vitesse de protéolyse soit largement diminuée en présence d'ammonium, il semble toutefois légitime de dire que la constante k_s n'est pas modifiée. En effet, tout se passe comme s'il y avait moins de substrat, la lactoglobuline complexée à NH_4^+ n'étant plus hydrolysable. Dans ce cas, la constante k_s correspond au nombre de liaisons peptidiques détruites par minute et par mg d'azote sur les molécules de substrat non complexées avec l'ammonium ; elle garde donc son sens premier. Ceci implique évidemment l'hypothèse que la lactoglobuline ayant fixé un ammonium en une position particulière n'est plus hydrolysable, hypothèse que comporte le schéma de l'inhibition non compétitive. S'il en était autrement, c'est-à-dire si, à l'échelle moléculaire, le complexe lactoglobuline-ammonium était encore susceptible de subir l'attaque trypsique, quoique plus lentement, on n'obtiendrait jamais une inhibition totale, on serait ramené au cas du calcium. Par conséquent, l'hypothèse formulée ci-dessus nous semble la seule possible. En résumé, les constantes thermodynamiques correspondant à la première réaction du schéma ne sont pas modifiées par la présence d'ammonium.

D'autre part, nous avons vu précédemment que K_m n'est pas modifié par la présence d'ammonium quelle que soit sa concentration. Par suite, la formation du complexe ES ne subit pas non plus de modifications.

Des résultats précédents, on peut déduire que la formation du complexe SNH_4 ne varie pas avec la température :

$$\Delta H_2 \simeq 0$$

A partir de la valeur K_{NH_4}, soit $1{,}5.10^{-2}$ M/litre on obtient la variation d'énergie libre qui accompagne la formation du complexe lactoglobuline-ammonium à 35° :

$$\Delta F_2 = -2550 \pm 50 \text{ cal./mole}$$

d'où la variation d'entropie :

$$\Delta S_2 = 8 \text{ U.E.}$$

Par conséquent, la fixation d'ammonium par la lactoglobuline est une réaction moins exergonique que la fixation de calcium, la différence est d'environ 1.000 cal.

Puisque l'on admet que la constante d'équilibre de la réaction (3) est la même que celle de la réaction (2), les constantes thermodynamiques qui définissent ces deux équilibres sont identiques.

CONCLUSIONS

A partir d'une concentration de $ClNH_4$ environ 0,2 M, on observe une inhibition complète de la digestion de la lactoglobuline par la trypsine, pour une concentration moyenne de substrat de l'ordre de 10 mg/cm³. Ce phénomène n'est pas influencé par la concentration de l'enzyme (*e* varie de 10 γ/cm³ à 1.880 γ/cm³). C'est l'ion NH_4^+ qui est responsable de cette action ; en effet, le phénomène existe dans les mêmes proportions en présence de $SO_4(NH_4)_2$ et l'on sait que d'autres chlorures n'inhibent pas cette protéolyse (NaCl).

L'action inhibitrice de NH_4^+ est très rapide ; elle se manifeste de la même manière si $ClNH_4$ est ajouté au dernier moment. On observe de grandes différences suivant les substrats utilisés. L'ammonium inhibe la digestion trypsique de la sérumalbumine dans les mêmes proportions que celle de la lactoglobuline ; mais il ne diminue que faiblement celle de l'hémoglobine dénaturée par l'urée et reste sans action sur l'hydrolyse de la caséine. On est donc amené à penser que l'action de NH_4^+ s'exerce sur le substrat et non sur l'enzyme. Cette manière de voir est confirmée par le fait que la diminution de l'activité de la trypsine à 35° en fonction du temps n'est pas diminuée d'une manière appréciable par la présence de NH_4^+, que l'enzyme soit conservé à pH 7,5 ou à pH 5.

Ce phénomène ne subit pas de variations entre pH 7 et pH 7,7, mais entre pH 7,9 et pH 8,3, on observe une brusque diminution de l'inhibition : à pH 8,3, la protéolyse s'effectue normalement même en présence d'ammonium. Ceci explique pourquoi la vitesse d'hydrolyse de la lactoglobuline est la même dans le tampon NH_3-NH_4^+ utilisé généralement par LINDERSTRÖM-LANG et le tampon borate dans les mêmes conditions. Ce résultat ne peut être interprété comme la conséquence d'une dissociation de l'ammonium [à ce pH, on a encore 0,074 M sous forme NH_4^+, ce qui produit à pH 7 une inhibition totale (85 %)], mais suggère plutôt la fixation des ions NH_4^+ par des groupements qui se dissocient dans cette zone de pH, probablement des groupes histidine. Des expériences faites avec la triméthylamine confirment ce résultat.

La variation de la vitesse de protéolyse en fonction de la concentration d'ammonium permet de déterminer la constante de dissociation du complexe lactoglobuline-ammonium. On obtient K_{NH_4} égal à $1{,}5.10^{-2} \pm 0{,}2.10^{-2}$ M/litre. Cet équilibre n'est pas modifié par la température. La formation du complexe s'accompagne d'une diminution d'énergie libre de 2.550 ± 50 cal. et d'une variation d'entropie de + 8 U.E.

En résumé, l'ion ammonium diminue la vitesse de protéolyse de la lactoglobuline en produisant un blocage non compétitif du substrat : la fixation de NH_4^+ entraîne, au voisinage d'une liaison peptidique sensible, une modification des charges telle que le complexe lactoglobuline-ammonium n'est plus hydrolysable par la trypsine.

Les constantes thermodynamiques caractérisant la formation du complexe enzyme-substrat ne sont pas modifiées par la présence d'ammonium.

V

INFLUENCE DE QUELQUES AUTRES CATIONS

A. ACTION DU MAGNÉSIUM.

Comme dans les cas envisagés précédemment, il existe une possibilité d'action sur l'enzyme et sur le substrat. Les quelques indications que l'on possède actuellement semblent prouver que la présence de Mg^{++} n'a aucune influence sur l'activité de la trypsine (3), pas même un effet protecteur semblable à celui que l'on attribue à l'ion calcium. Il n'entraîne aucune modification dans le degré de polymérisation de la molécule de trypsine ; alors que le calcium favorisait la transformation du dimère en monomère, on n'observe qu'un seul composant à l'électrophorèse en présence de magnésium. On doit signaler que GREEN et NEURATH (8) trouvent que Mg^{++} augmente légèrement l'activité estérase de la trypsine quoiqu'en proportion plus faible que Ca^{++}, mais n'a pas d'influence sur l'activité protéinase.

L'influence de Mg^{++} sur un substrat protéique a été encore moins étudié. Toutefois, en comparant différentes mesures données par GORINI (7), nous pouvons déduire que Mg^{++} diminue la vitesse de la première partie de la protéolyse de la sérumalbumine par la trypsine dans les mêmes proportions que le calcium ; mais dans la deuxième partie de cette réaction, l'influence de Mg^{++} est plus faible.

Dans une expérience préliminaire, nous avons mis en évidence une diminution importante de la vitesse

de protéolyse de la lactoglobuline, lorsque Mg^{++} est présent à une concentration de 0,08 M.

Nous avons étudié l'allure de la cinétique lorsque l'on fait varier la concentration de magnésium. Nous admettons, d'après les données de BIER et NORD que Mg^{++} n'a pas d'effet sur l'activité de l'enzyme. La diminution de la vitesse doit donc être interprétée comme la conséquence de la fixation du magnésium sur le substrat. D'après les expériences précédentes, c'est en effet ce qui semble le plus fréquent dans le système lactoglobuline-trypsine. Pour une concentration moyenne de substrat (s_0 = 9,4 mg/cm³), la vitesse initiale de protéolyse commence à diminuer pour 0,00084 M Mg^{++}, et atteint une valeur limite non nulle vers 0,04 M Mg^{++}. Comme nous avons utilisé la méthode titrimétrique de LINDERSTRÖM-LANG pour cette détermination, il était impossible d'employer de trop fortes concentrations de Cl_2Mg, car au-dessus de 0,08 M Mg^{++}, il se forme un précipité lors de l'addition de l'acide alcoolique, ce qui élimine toute possibilité de dosage. Pour des concentrations de Mg^{++} plus fortes (0,162 M), la détermination de la vitesse de protéolyse a été faite par la méthode spectrophotométrique. La concentration de l'enzyme et du substrat restaient les mêmes que pour la première série d'expériences. La vitesse de digestion ne s'annule pas ; elle reste égale, aux erreurs expérimentales près, à celle que l'on observe en présence de 0,04 M Mg^{++}.

Nous constatons donc un mode d'action un peu analogue à celui du calcium. Le complexe lactoglobuline-magnésium est encore susceptible de subir l'hydrolyse enzymatique.

Le tableau VI donne les différentes valeurs de v_0 en fonction de la concentration de Mg^{++} et du logarithme de $1/Mg^{++}$.

TABLEAU VI

v_0	(Mg^{++})	log $1/(Mg^{++})$
1,15	0	∞
1,15	0,00042	3,38
1,06	0,00084	3,08
0,76	0,0042	2,38
0,68	0,0084	2,08
0,32	0,042	1,38
0,4	0,084	1,08
0,38	0,162	0,79

v_0 est exprimé en liaisons peptidiques détruites par minute par cm³ × 10⁷.

La représentation graphique de $v_0 = f(\log 1/Mg)$ donne une courbe en S qui tend asymptotiquement dans sa partie inférieure vers une limite non nulle, comme dans le cas du calcium. Le pK_{Mg} calculé d'après la courbe a une valeur de 2,3 ± 0,05, ce qui donne une valeur de K_{Mg} égale à $5.10^{-3} \pm 0,5.10^{-3}$ M/litre.

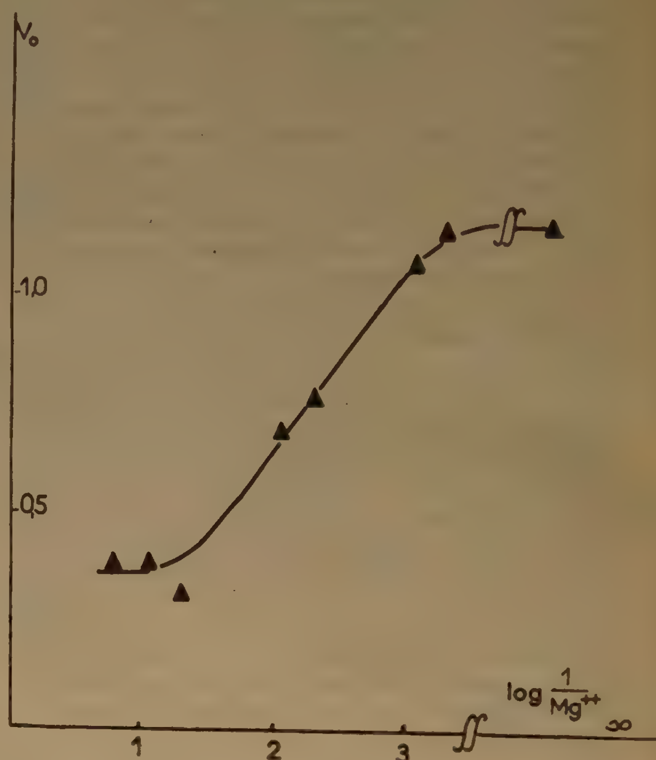


Fig. 9. — Détermination de pK_{Mg} en tampon borate pH 7,14. s_0 = 9,36 mg/cm³ e = 165 γ/cm³.

La courbe expérimentale et la courbe théorique calculée dans le cas où K_{Mg} correspond à l'équilibre entre un groupe particulier de la molécule de lactoglobuline et un seul ion magnésium sont superposables. On peut en déduire qu'un seul ion Mg^{++} intervient dans la partie initiale de la protéolyse. La constante mesurée correspond à la constante de dissociation intrinsèque du complexe formé entre un groupe placé en position particulière sur la molécule de lactoglobuline et un ion Mg^{++}.

On constate donc, comme il fallait s'y attendre, une grande analogie entre le mode d'action des ions calcium et magnésium.

B. Action de quelques cations monovalents : Na^{+} et K^{+}.

A côté de NH_4^+, quelques autres cations monovalents ont été étudiés, tels K^+ et Na^+. Ils sont ajoutés sous forme de chlorure. Nous avons fait quelques mesures en présence de ClNa, à une forte concentration (0,22 M). L'allure de la protéolyse, dans ces conditions, était comparée avec celle que l'on obtient en tampon borate, pH 7, exempt de ClNa. La concentration de substrat est 4,5 mg/cm³ et celle de l'enzyme 149 γ/cm³. En présence de ClNa 0,22 M, on observe une légère diminution de la vitesse de protéolyse, mais seulement de l'ordre de 9 %, elle rentre pratiquement dans le cadre des erreurs expérimentales. D'autre part, en présence d'une telle quantité de sel, la force ionique de la solution est assez élevée ($\mu' = 0{,}22$) et pourrait suffire à freiner un peu la réaction. Par conséquent, même à ces fortes concentrations, l'ion Na^+ n'a pratiquement aucun effet sur la vitesse de protéolyse.

Nous avons cherché à comparer les vitesses de digestion en présence de K^+ et de Na^+. A cet effet, deux séries de tampons ont été préparées, un tampon borate de potassium (acide borique M/5, borate de potassium M/20, chlorure de potassium M/10) et un tampon borate de sodium qui est celui que nous utilisons généralement (acide borique M/5, borate de sodium M/20, chlorure de sodium M/10). Ces deux tampons étant à pH 7 et à la même force ionique.

Deux solutions de lactoglobuline sont préparées avec chacun de ces tampons et dialysées contre leur tampon respectif. Après dialyse, le pH est ajusté soigneusement dans les deux solutions, ainsi que la concentration de la lactoglobuline ($s_0 = 12{,}5$ mg/cm³). La même solution de trypsine est utilisée pour les deux expériences ($e = 150$ γ/cm³).

On suit la protéolyse en fonction du temps par la méthode de Linderström-Lang. Les résultats montrent que, aux erreurs d'expériences près, la protéolyse en présence de K^+ et de Na^+ suit la même cinétique.

Pas plus que le sodium, le potassium n'exerce d'action visible sur la vitesse de protéolyse de la lactoglobuline. Ces deux cations semblent se comporter d'une manière identique.

C. Interaction entre plusieurs cations.

1. Action du calcium en présence de K^+ ou de Na^+

Le calcium (0,053 M) diminue la vitesse de protéolyse dans les mêmes proportions, que ce soit en présence de potassium ou de sodium. Il n'y a donc aucun antagonisme entre le calcium et le potassium, comme cela se voit dans de nombreux processus biologiques.

2. Action combinée de l'ammonium et du calcium.

On sait que dans un certain nombre de cas, le calcium a un effet protecteur contre l'inhibition par un métal lourd ou par d'autres inhibiteurs [8]. On sait, d'autre part, que l'ammonium se fixe réversiblement sur la lactoglobuline et produit un blocage non compétitif du substrat. Le calcium agit différemment, sa fixation sur la lactoglobuline n'empêche pas la protéolyse ; il se forme simplement un nouveau complexe qui se digère moins vite que le substrat seul. D'après ces résultats, il semblait assez probable que la fixation de NH_4^+ et de Ca^{++} par la molécule de lactoglobuline ait lieu en des positions différentes. Toutefois, il était intéressant de faire agir ensemble ces deux cations.

Nous avons donc préparé une série de quatre solutions de lactoglobuline. Dans la première, on ajoute une certaine quantité de lactoglobuline en tampon borate sans addition supplémentaire d'aucun cation. Simplement une quantité déterminée d'eau bidistillée était ajoutée en fin de préparation pour ajuster la concentration de la solution ; on ajoute une même quantité de Cl_2Ca dans les trois autres solutions, la concentration finale de calcium dans le mélange est 0,045 M ; à partir de cette concentration, on obtient l'effet maximum. Le pH est soigneusement ajusté à 7,0. L'équilibre lactoglobuline-calcium s'établissant lentement, on attend environ 2 heures avant le début de la protéolyse.

Au temps zéro de la protéolyse (il se passe exactement dix secondes avant l'addition de la trypsine), on ajoute dans chaque tube des solutions 3 et 4, 0,102 cm³ d'une solution de $ClNH_4$ telle que sa concentration finale dans le mélange soit 0,160 M en 3 et 0,024 M en 4 ; dans les tubes des solutions 1 et 2, le $ClNH_4$ est remplacé par du tampon, pour que la concentration de lactoglobuline soit finalement la même dans les quatre expériences. On suit la protéolyse en fonction du temps par la méthode titrimétrique. La figure 10 (p. 466) résume les résultats obtenus. La courbe 1 correspond à la cinétique de protéolyse en absence de Ca^{++} et de NH_4^+. La courbe 2 correspond à la cinétique de protéolyse en présence de Ca^{++} 0,045 M qui donne une diminution de vitesse d'environ 60 %, ce que l'on obtient généralement dans ces conditions. En 3, en plus de Ca^{++} 0,045 M, on a ajouté NH_4^+ à une concentration finale de 0,160 M. Donc Ca^{++} ne protège pas le substrat contre l'action de NH_4^+. En 4, la protéolyse est effectuée en présence de calcium 0,045 M et d'ammonium 0,024 M. En absence de calcium, et pour une concentration de substrat du même ordre de grandeur, une telle concentration de NH_4^+ produirait une diminution de la vitesse de protéolyse d'environ 55 %. Dans la limite des erreurs expérimentales, on peut dire

que NH_4^+ produit le même effet sur la lactoglobuline seule et sur le complexe lactoglobuline-calcium. C'est ce que laissait prévoir la courbe 3. L'action des ions ammonium et calcium est donc additive.

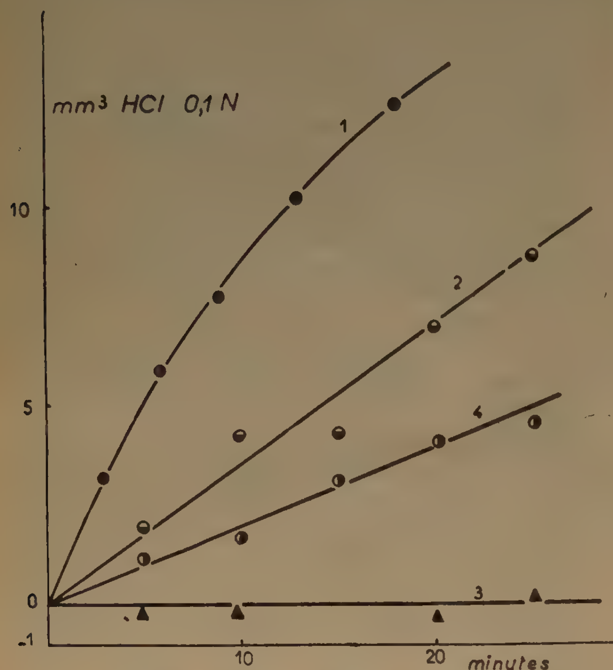
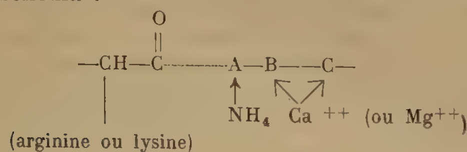


Fig. 10. — Action combinée de NH_4 et de Ca sur la protéolyse de la lactoglobuline à pH 7 (s_0 = 11,3 mg/cm³; e = 146 γ/cm³) (voir texte).

Tous ces faits sont cohérents avec le résultat précédemment obtenu que les ions ammonium et calcium ne se fixent pas sur les mêmes groupes de la molécule de lactoglobuline. On peut se représenter la fixation des ions NH_4^+ et Ca^{++} sur cette molécule au voisinage d'une liaison peptidique sensible, selon le schéma :



Par suite de sa bivalence, Ca^{++} se fixerait sur deux groupes. Les ions Na^+ et K^+ se fixeraient à une distance telle de la liaison peptidique qu'ils n'auraient aucune influence sur la protéolyse. Dans une protéine comme la caséine, la succession des amino-acides dans la chaîne est différente de celle de la lactoglobuline. Le groupe A se trouverait donc assez loin de la liaison peptidique sensible et la fixation de NH_4^+ par ce groupe serait indifférente pour la protéolyse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Anson M. L. — *J. Gen. Physiol.*, 1938, **22**, 79.

(2) Anson M. L. et Mirsky A. E. — *J. Gen. Physiol*, 1933, **17**, 151.

(3) Bier M. et Nord F. F. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1951, **33**, 320.

(4) Mac Donald M. R. et Kunitz M. — *J. Gen Physiol.*, 1941, **25**, 53.

(5) De Duve C. — *Ciba Foundation Coll. in Endocrinol*, 1953, **6**, 23.

(6) Eadie G. S. — *Science*, 1952, **116**, 688.

(7) Gorini L. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1951 **7**, 318.

(8) Green M. et Neurath H. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **204**, 379.

(9) Harmon K. M. et Niemann C. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **178**, 743.

(10) Hofmann K. et Bergmann M. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **130**, 81.

(11) Hofmann K. et Bergmann M. — *J. Biol. Chem.*, 1941, **138**, 243.

(12) Klotz I. M. — *Arch. Biochem.*, 1946, **9**, 109.

(13) Linderström-Lang K. — *C. R. Lab. Carlsberg, sér. chim.*, 1927, **17**, n° 4.

(14) Linderström-Lang K. — *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1950, **14**, 117.

(15) Linderström-Lang K. et Jacobsen C. F. — *C. R. Lab. Carlsberg sér. chim.*, 1941, **24**, 1.

(16) Northrop J. H., Kunitz M., et Herriot R. M. — *Crystalline Enzymes. 2nd. Ed., Columbia Unuversity Press*, 1948.

(17) Yon J. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 413.

LA CHALEUR DE COMBUSTION DE LA DIPHÉNYLAMINE ET L'ÉNERGIE DE LA LIAISON N — N

par Louis MÉDARD
(Laboratoire des Substances Explosives, Sevran (Seine-et-Oise)

Manuscrit reçu le 1-4-55

SOMMAIRE

Les valeurs de la chaleur de combustion de la diphénylamine, publiées entre 1890 et 1942 par huit expérimentateurs, présentent entre elles des écarts allant jusqu'à 0,5 %, supérieurs à la précision atteinte aujourd'hui par la calorimétrie chimique à la bombe. L'auteur expose ses mesures, au cours desquelles il s'est efforcé d'éliminer les causes d'erreur et a recouru à des modes opératoires variés. La valeur à laquelle il aboutit à 18° C est 9.080,7 cal/g (poids dans l'air, sans correction) qui devient, toutes corrections faites, 9.067,2 cal/g (poids dans le vide). D'autre part, la chaleur de combustion de la tétraphénylhydrazine a été trouvée égale à 9.049 cal/g (corrigé, à volume constant). La comparaison de ces valeurs conduit pour l'enthalpie de la liaison N-N à la valeur 40,9 kcal.

Bien que la diphénylamine soit une substance facile à obtenir à l'état pur, on constate que les valeurs de sa chaleur de combustion qui ont été publiées présentent entre elles des écarts importants. Certes avant 1910, les thermochimistes ne poussaient pas le souci de la précision au degré que nous nous efforçons d'atteindre aujourd'hui ; mais même les valeurs obtenues postérieurement à 1925 montrent des divergences assez élevées, très supérieures à la dispersion des mesures d'un même opérateur ; il y a donc une ou plusieurs causes d'erreur systématique qu'il s'agit de déceler.

EXAMEN CRITIQUE DES DÉTERMINATIONS ANTÉRIEURES RELATIVES A LA DIPHÉNYLAMINE

Huit expérimentateurs ont effectué des mesures de la chaleur de combustion de la diphénylamine dans l'oxygène sous pression ; voici rangées par ordre chronologique les valeurs qui ont été publiées pour la chaleur de combustion à volume constant :

Stohmann, Kléber et Langbein (1)	9.086 cal/g
C. Matignon et Deligny (2)	9.116 cal/g
P. Lemoult (3)	9.088 cal/g
W. A. Roth (4)	9.053 cal/g
A. Schmidt et F. Becker (19)	9.086 cal/g
Eug. Burlot (5)	9.081,4 cal/g
M. Badoche (6)	9.056,4 cal/g
C. Anderson et E. C. Gilbert (7)	9.049,8 cal/g

Si nous laissons de côté le résultat de Matignon et Deligny, les sept valeurs restantes se divisent en deux groupes :

a) trois valeurs voisines de 9.053 cal/g, qui sont celles de Roth (9.053), de Badoche (9.056) et d'Anderson et Gilbert (9.050) ;

b) quatre valeurs voisines de 9.085 cal/g qui sont celles de Stohmann (9.086), de Lemoult (9.088), de Schmidt et Becker (9.086) et de Burlot (9.081).

Ce groupement curieux nous avait d'abord fait supposer qu'il se pouvait que la diphénylamine existât sous deux formes polymorphiques ayant des chaleurs de formation différant de 30 cal/g environ (*); selon que l'on ferait cristalliser la diphénylamine dans un solvant ou dans un autre, on obtiendrait l'une ou l'autre de ces formes. Nous verrons qu'il faut abandonner cette explication et que le groupement ci-dessus n'est que l'effet du hasard. Observons d'abord que la température de fusion de la diphénylamine a toujours été trouvée très voisine de 52°95-53,00, valeur très exacte qui résulte des déterminations de Rogers, Holmes et Lindsay (8) et qui a été confirmée par W. A. Schroeder et ses collaborateurs (16). Nos propres déterminations nous ont toujours donné une température comprise entre 52°9 et 53,0° C.

Procédons à l'examen critique des valeurs ci-dessus.

1. Valeur de Stohmann et ses collaborateurs (1890).

Stohmann (1) dans son mémoire récapitulatif publié en 1890, a donné le résultat 9.086 cal/g des mesures de la chaleur de combustion de la diphénylamine, qu'il a effectuées avec la collaboration de Kléber et Langbein, mais n'a pas publié le détail de ses expériences.

Swietoslawski (11) avait cru pouvoir corriger les erreurs systématiques de Stohmann et ses

(*) Soit 5 kcal/mole environ, ce qui est d'un ordre de grandeur plausible.

collaborateurs par l'application d'un facteur de correction égal à 0,9980 ; mais VERKADE et COOPS [15] ont montré que cette correction est très incertaine, à cause de l'importance des erreurs accidentelles des mesures de ces auteurs.

2. Valeur de Matignon et Deligny (1897).

Dans leur note de 1897, MATIGNON et DELIGNY donnent 9.123,1 cal/g pour la chaleur de combustion à pression constante, ce qui correspond à 9.116 cal/g à volume constant. On ne peut guère invoquer pour expliquer une valeur aussi élevée la présence d'impuretés (telles que des ditolylamines) parce que ces auteurs font savoir qu'ils avaient soumis les corps dont ils mesuraient la chaleur de combustion à des purifications multiples qu'ils n'arrêtaient que lorsque le point de fusion du corps traité restait constant.

Mais il semble que les résultats qu'ils ont obtenus vers 1897 aient été systématiquement trop élevés, comme on le voit en comparant les valeurs qu'ils ont données pour la nitroguanidine [17] et pour la diphénylnitrosamine [2] avec les valeurs obtenues par nous-mêmes [18] :

	Nitro-guanidine	Diphényl-nitrosamine	Observations
MATIGNON ..	2.032	7.737 (1)	(1) Chaleur à volume constant, MATIGNON et DELIGNY ayant donné 7.740 cal/g à pression constante.
MÉDARD et THOMAS ..	2.023	7.707	

Une réduction semblable de 0,41 % de la valeur donnée par MATIGNON et DELIGNY pour la diphénylamine ramène à 9.078,6 cal/g la chaleur de combustion à volume constant de ce corps. Certes, cette correction garde une part d'incertitude ; nous croyons cependant qu'elle conduit à une valeur exempte de certaines causes d'erreur systématique des auteurs.

3. Valeur de Lemoult (1907).

Ce thermochimiste a fait deux expériences de combustion de la diphénylamine qui lui ont donné les valeurs :

9.084,2 et 9.092,1. — Moyenne : 9.088,15 cal/g.

SWIETOSLAWSKI et POPOF [9] avaient cru pouvoir affecter les résultats de LEMOULT d'un coefficient de correction général égal à 0,9949, ce qui a été contesté par ROTH [4]. Toutefois, à l'appui de la correction proposée par SWIETOSLAWSKI, on peut faire observer ceci : en 1907, LEMOULT a fait connaître que, dans la série de mesures qui comprend celles qu'il a effectuées sur la diphénylamine, il déterminait la capacité calorifique de son calorimètre par la combustion d'un échantillon de naphtalène bien purifié (sublimé) pour lequel Ph. LANDRIEU avait obtenu, dans le laboratoire du Collège de France, la valeur 9.664 (à ± 2 cal près). Or, on dispose maintenant de plusieurs valeurs déterminées avec soin, et bien concordantes de la chaleur de combustion à volume constant du naphtalène ; ce sont :

9.612 cal/g DICKINSON [10].
9.613 cal/g SWIETOSLAWSKI [9].
9.614 cal/g LANDRIEU, BAYLOCK et JOHNSON [12].
9.616 cal/g VERKADE et COOPS [13].

Si nous retenons cette dernière valeur, nous pourrions affecter les résultats de LEMOULT d'un coefficient de correction égal à 0,995 (*), ce qui ramènerait à 9.043 cal/g la valeur moyenne de LEMOULT ; d'après l'ensemble des chiffres donnés par l'auteur dans son mémoire de 1907, on peut évaluer à ± 8 cal/g l'incertitude affectant cette valeur.

4. Valeur de W.A. Roth (1926).

Cet auteur a donné les quatre valeurs suivantes :

— avec l'échantillon initial (non repurifié) ...... 9.053 cal/g
— avec un produit recristallisé une fois .... 9.054 cal/g
— avec un produit recristallisé deux fois { en pastilles ... 9.054 cal/g
{ fondu .... 9.050 cal/g

La moyenne est 9.053 cal/g ; bien que ce ne soit pas dit explicitement, il s'agit probablement d'une valeur exprimée en cal à 15°, d'une combustion effectuée à 18° C.

5. Valeur de Schmidt et Becker (1933).

La valeur publiée par ces auteurs [19] a été obtenue au Chemisch-Technischen Reichsanstalt ; peu de détails sont donnés quant au mode opératoire ; il s'agit probablement de la chaleur de combustion, brute, à 15° C.

6. Valeur de Burlot (1939).

La valeur donnée en 1939 par BURLOT était la moyenne de sept résultats expérimentaux compris entre 9.077,7 et 9.085,9 cal/g, l'écart moyen étant de 2,5 cal/g (ou 0,03 %).

Le produit qui a été purifié par quatre cristallisations successives (dans l'alcool éthylique, dans

(*) L'application de ce coefficient de correction aux résultats que LEMOULT donne, dans le même mémoire, pour l'aniline (8.759) et la phényl-2 naphtylamine (9.160) ramène ceux-ci à 8.715 et 9.114 cal/g, qui se rapprochent ainsi des valeurs récentes plus sûres (8.703 pour l'aniline et 9.070 pour la phényl-2 naphtylamine).

l'acétone, dans le benzène et enfin dans l'alcool méthylique) avait un point de fusion, au bloc MAQUENNE, de 52°9. Avant toute purification, la substance fondait à 52°7 ; quatre expériences calorimétriques avaient donné 9.084,7 cal/g (± 2,8 cal/g) pour chaleur de combustion de ce produit non purifié.

Ces expériences avaient été effectuées en remplissant l'obus calorimétrique d'oxygène à une pression de 30 kg/cm², et en étalonnant le calorimètre au moyen d'acide benzoïque étalon, dans les conditions que recommande le *Premier Rapport de la Commission Permanente de Thermochimie* [20].

7. Valeur de Badoche (1937-1938).

Les valeurs de cinq mesures faites par BADOCHE au laboratoire du Collège de France vont de 9.050,7 à 9.064,3 cal/g, l'écart moyen étant de 3,2 cal/g. Le calorimètre était étalonné au moyen d'acide benzoïque.

8. Valeur d'Anderson et Gilbert (1942).

Les auteurs ont opéré avec un échantillon soumis à de nombreux traitements de purification (précipitation de la solution alcoolique, recristallisation dans l'éther de pétrole, entraînement à la vapeur d'eau et recristallisation dans l'alcool, séchage sur l'anhydride phosphorique) ; ils ont fait sept mesures, dont les résultats ne s'écartent pas de plus de 1,8 cal/g de la valeur moyenne 9.049,8 cal/g. Il s'agit d'une valeur déterminée à 25° C, le poids de la substance étant corrigé de la poussée de l'air.

Pour comparer la valeur des deux auteurs américains à celles des autres auteurs, il faut faire le calcul de la chaleur isotherme de réaction à 18° C, la substance étant pesée dans l'air (avec des masses en laiton) ; on trouve qu'il faut ajouter les deux corrections suivantes (*) :

+ 2,4 cal/g pour la température (passage de 25° à 18° C)
+ 8,2 cal/g pour la poussée de l'air.

Mais à la valeur ainsi obtenue (9060,4 cal/g), il faut encore faire subir un correction de + 3,9 cal pour tenir compte d'une amélioration de l'étalonnage du calorimètre du laboratoire de l'Oregon State College, selon COLE et GILBERT [14], ce qui donne finalement 9.064,3 cal/g.

(*) En toutes rigueurs, les valeurs devraient pour être comparables avoir subi la correction de WASHBURN ; on ne dispose pas pour les expériences anciennes des données qui permettraient de calculer cette correction ; au surplus, elle garde toujours le même ordre de grandeur. On peut donc s'en dispenser dans les comparaisons.

RÉCAPITULATION DES VALEURS RELATIVES A LA DIPHÉNYLAMINE

Evaluées en calories des thermochimistes, les valeurs dont certaines viennent d'être recalculées de la chaleur isotherme de combustion à 18° C (poids dans l'air) sont :

		Ecart moyen
STOHMANN et coll.	9.086 cal/g	inconnu
MATIGNON et DELIGNY	9.078,6 cal/g	inconnu
LEMOULT	9.043 cal/g	8 cal/g
ROTH	9.053 cal/g	2 cal/g
SCHMIDT et BECKER	9.086 cal/g	3 cal/g
BURLOT	9.081,4 cal/g	2 cal/g
BADOCHE	9.056,4 cal/g	2 cal/g
ANDERSON et GILBERT	9.064,3 cal/g	1,5 cal/g

Entre la plus faible et la plus forte de ces valeurs, l'écart est de 0,5 %, ce qui est inadmissible avec une substance facile à obtenir pure.

NOUVELLES DÉTERMINATIONS

Les mesures nouvelles décrites ci-après ont été obtenues dans un obus calorimétrique d'une capacité intérieure de 500 cm³, entièrement en acier inoxydable, d'un modèle peu différent de celui qui avait servi à BURLOT [5] de 1935 à 1940. La détermination de la capacité calorifique, à 18° C de cet obus et du vase calorimétrique qui avait déjà été faite en 1947 et en 1951 [18] a été faite à nouveau au moyen d'acide benzoïque étalon, provenant du Bureau International des Etalons physico-chimiques de Bruxelles, ce qui a donné 3.916 cal/degré (avec une erreur possible de 0,03 %). Cette valeur a d'ailleurs été vérifiée au moyen de trinitrotoluène purifié (étalon secondaire) dont la chaleur de combustion (poids dans l'air) à 18° C, sous une pression de 25 kg/cm² d'oxygène est égale [5] à 3.596 cal/g ; nous avons ainsi obtenu une valeur ne différant de la précédente que de 0,01 %.

A l'appui de la valeur ci-dessus de la capacité calorifique du calorimètre et du mode opératoire suivi, nous citerons le très bon accord entre la valeur que nous avons obtenue [18] pour la phényl-béta-naphtyl-amine et celle qui a été publiée par ROBERTS et JESSUP [21], au National Bureau of Standards de Washington.

1. Combustion de diphénylamine seule.

Sur un échantillon bien purifié et fondant à 52°9 en faisant les expériences par la méthode habituelle

c'est-à-dire en mettant la matière sous forme d'une pastille agglomérée par compression et brûlant dans l'oxygène sous une pression de 25 kg/cm², on a obtenu des valeurs assez dispersées (entre 9.063 et 9.081 cal/g), dont la moyenne 9.071 cal/g est nettement différente de celle de BURLOT.

La pureté de l'échantillon qui a servi à ces mesures n'est pas en cause, comme le montrent les résultats suivants obtenus avec l'échantillon qui avait servi à BURLOT en 1937, et avec celui que M. BADOCHE a retrouvé et a eu l'amabilité de mettre à notre disposition :

Echantillon de BURLOT (1937) : 9.076,2 — 9.066,2 — 9.072,8.
Echantillon de BADOCHE (1937) : 9.078,1 — 9.064,6.

Les valeurs moyennes sont encore très voisines de 9.071.

Ceci nous a conduit à penser que les écarts entre la valeur de BADOCHE (9.056), celle de BURLOT (9.081) et celle à laquelle nous parvenions (9.071) pouvait avoir la même origine que la divergence des valeurs trouvées en 1939 par BADOCHE d'une part et BURLOT [5] d'autre part pour le dinitrophénol, c'est-à-dire être dus à ce que la combustion n'est pas absolument complète. Les expériences systématiques faites en collaboration par BURLOT et BADOCHE avaient montré que la forme de l'obus calorimétrique, et la place occupée par les surfaces refroidissantes de celui-ci par rapport à la nacelle qui porte la matière à brûler, sont des facteurs importants pour assurer une combustion complète. L'obus dont nous nous servons depuis 1946, bien qu'ayant la même capacité que celui qui était en service du temps de BURLOT peut éventuellement être moins favorable à la bonne combustion.

Nous avons donc cherché à améliorer la combustion en augmentant la pression de l'oxygène, au remplissage, et en mettant la diphénylamine sous forme de petites pastilles très compactes par fusion suivie de solidification.

Le tableau I ci-après donne le détail des résultats expérimentaux ; les expériences 2.969 à 2.972 ont été faites avec l'échantillon qui, brûlé sous forme comprimée, avait donné des valeurs autour de 9.071 cal/g ; les expériences 2.974 et 2.981 ont été faites avec l'échantillon de BURLOT (1937) ; il n'y a aucune différence significative entre ces deux groupes d'expériences, qui conduisent à 18° C à q_v = 9.080,4 cal/g (poids dans l'air).

2. Combustion de diphénylamine additionnée d'un combustible auxiliaire.

Un artifice connu depuis longtemps pour obtenir, dans l'obus calorimétrique, une combustion complète d'une substance difficile à faire brûler consiste à lui associer un combustible auxiliaire ; BERTHELOT et ses élèves ont employé autrefois à cet effet du camphre ou de la naphtaline ; dans d'autres cas, l'huile de paraffine s'est montrée une matière commode ; dans des cas analogues, nous nous sommes servi [18] de dinitrotoluène liquide, mélange d'isomères restant liquide aux températures ordinaires.

TABLEAU I

Combustion de la diphénylamine (pastilles fondues et solidifiées) dans de l'oxygène sous une pression de 36 kg/cm² à 18° C

N° de l'expér.	Poids (dans l'air)	Masse de l'amorce	Δt corrigé	Correct. pour NO_3H	q_v (dans l'air)
	(g)	(g)	degré C	cal.	cal/g
2.969	0,7294	0,0038	1,6954	10,47	9.075,8
2.970	0,7290	0,0050	1,6980	16,03	9.083,3
2.971	0,7306	0,0054	1,7014	16,51	9.079,7
2.972	0,7302	0,0059	1,7011	16,58	9.081,4
2.974	0,7305	0,0022	1,6997	14,77	9.080,4
2.975	0,7293	0,0033	1,6965	14,60	9.078,9
2.976	0,7241	0,0034	1,6859	16,19	9.085,2
2.977	0,7306	0,0042	1,6990	15,87	9.079,8
2.978	0,7299	0,0045	1,6990	16,19	9.077,9
2.979	0,7249	0,0035	1,6869	16,19	9.079,3
2.981	0,7294	0,0030	1,6966	12,06	9.082,6

Ecart moyen : 0,02 %. — Moyenne : 9.080,4.

Ce recours à un liquide combustible auxiliaire a malheureusement pour effet d'ajouter l'incertitude qui s'attache à la chaleur de combustion de ce liquide aux erreurs qui affectent la mesure, et oblige en outre à tenir compte de la chaleur de dissolution (ou d'imprégnation) de la matière solide par le liquide auxiliaire. Pour réduire les erreurs qui peuvent ainsi s'introduire, nous avons multiplié les mesures, et d'autre part, nous avons fait deux séries en employant deux liquides auxiliaires différents, dont l'un, le dinitrotoluène liquide, a une chaleur de combustion très inférieure à celle de la diphénylamine, tandis que l'autre, l'huile de paraffine, a une chaleur de combustion supérieure.

Des expériences préliminaires ont consisté à déterminer très exactement les chaleurs de combustion de ces liquides auxiliaires, en les brûlant après absorption par un support (ouate de coton ou acide benzoïque) lui-même bien connu ; ceci a fourni les chaleurs suivantes (à 18° C) :

Huile de dinitrotoluène ... 4.710 cal/g (poids dans l'air)
Huile de paraffine .... 11.026 cal/g

Les expériences de combustion effectuées en ajoutant le liquide auxiliaire à la diphénylamine comprimée à la presse ont donné les résultats du tableau II. D'autre part, les chaleurs de dissolution de la diphénylamine jusqu'à saturation dans l'huile

TABLEAU II

Combustion de la diphénylamine comprimée et additionnée d'un liquide auxiliaire dans l'oxygène sous 30 kg/cm² à 18° C

N° des expér.	Poids de diphénylamine g	Poids du comb. auxil. g	Poids de coton nitré g	Δt corrigé	Corr. pour NO^3H cal	q_v (dans l'air) cal/g
Première série avec huile de dinitrotoluène de q_v = 4.710 cal/g						
2.479	0,5313	0,1583	0,0036	1,4291	15,41	9.086,1
2.480	0,5257	0,1581	0,0027	1,4152	15,72	9.084,5
2.481	0,6204	0,1519	0,0050	1,6295	17,23	9.086,5
2.482	0,6220	0,1480	0,0050	1,6278	16,47	9.083,2
2.521	0,6400	0,1548	0,0037	1,6783	17,98	9.085,5
2.522	0,6293	0,1527	0,0052	1,6513	18,31	9.087,8
2,547	0,6280	0,1555	0,0032	1,6514	16,75	9.081,8
2.548	0,6111	0,1518	0,0031	1,6059	18,02	9.082,8
2.600	0,6106	0,1414	0,0036	1,5921	16,50	9.080,6
2.603	0,6823	0,1827	0,0048	1,8102	19,46	9.084,2
2.604	0,7173	0,1960	0,0048	1,9072	20,42	9.081,9
Ecart moyen : 0,02 %. — Moyenne						9.084,1
Deuxième série avec huile de paraffine de q_v = 11.026 cal/g						
2.552	0,5454	0,1435	0,0056	1,6750	16,11	9.076,9
2.553	0,6303	0,1228	0,0053	1,8140	16,75	9.081,6
2.554	0,6305	0,1398	0,0045	1,8598	18,34	9.080,9
2.549	0,6233	0,1027	0,0057	1,7420	18,18	9.081,2
2.550	0,6209	0,1108	0,0045	1,7589	18,34	9.083,3
2,551	0,6182	0,1015	0,0038	1,7252	16,91	9.080,2
2.601	0,5670	0,1601	0,0050	1,7739	15,85	9.079,0
2.602	0,5779	0,1156	0,0037	1,6715	14,38	9.081,3
Ecart moyen : 0,02 %. — Moyenne						9.080,6

de dinitrotoluène d'une part, dans l'huile de paraffine d'autre part, ont été déterminées avec une précision de ± 2 %, amplement suffisante, par un montage calorimétrique sommaire ; elles sont égales par gramme du liquide, à la température du laboratoire, à :

11 cal/g pour l'huile de dinitrotoluène.
1 cal/g pour l'huile de paraffine.

ce qui entraîne pour les expériences de chaleurs de combustion, compte tenu du rapport des poids de diphénylamine et de combustible auxiliaire, des corrections de :

2,7 cal/g dans les combustions avec huile de dinitrotoluène.
0,2 cal/g dans les combustions avec huile de paraffine.

Les deux séries conduisent finalement pour la chaleur de combustion à 18° C à :

9.084,1 — 2,7 = 9.081,4 cal/g
9.080,6 — 0,2 = 9.080,4 cal/g } Moyenne : 9.080,9 cal/g.

Nos valeurs finales 9.080,4-9.080,9 rejoignent donc sensiblement la valeur 9.081,4 de BURLOT. Sur la valeur brute 9.080,6 cal/g ainsi obtenue, il reste à faire les corrections classiques : correction isothermique, selon la formule de KEFFLER [20], correction de la poussée de l'air, la densité de la diphénylamine étant égale à 1,158, et correction à l'état standard (1 atmosphère) ; cette correction déterminée par la méthode de WASHBURN [22], avec les conditions de nos expériences, s'exprime par la formule [18] :

$$\text{Corr. } \% = -\frac{162\, a}{M q_v}\left[\Delta p\left(\frac{1}{x}+\frac{h}{x}\right)+p_1\left(\frac{h}{x}\right) - (p-1)\left(\frac{b-2c-2d}{4a}+\frac{7\,\delta}{4\,an}\right)+47{,}7\, bn\right]$$

où les lettres ont la même signification que dans le mémoire classique de WASHBURN, δ étant le nombre de moles de NO_3H formées au cours de la combustion.

Le calcul s'établit ainsi :

Correction isothermique...	— 0,0019 %	d'où q_{v1}	= 9.080,5
Correction au vide	— 0,089 %	d'où q'_{v1}	= 9.072,4
Correction à l'état standard	— 0,058 %	d'où q'_v	= 9.067,2

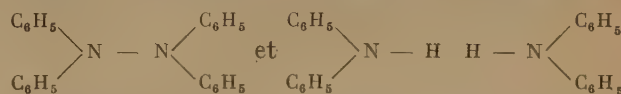
L'erreur possible est estimée à ± 2 cal/g.

COMBUSTION DE LA TÉTRAPHÉNYLHYDRAZINE

La tétraphénylhydrazine, $(C_6H_5)_2N\text{-}N(C_6H_5)_2$, a été préparée par la méthode décrite par WIELAND et GAMBARJAN [23] et purifiée par recristallisation dans le benzène tiède ; il est difficile de l'obtenir pure, puisqu'elle est peu stable à la chaleur ; trois préparations différentes nous ont donné des valeurs (non corrigées) comprises entre 9.060 et 9.068 cal/g, dont la moyenne (portant sur douze expériences) est 9.062 cal/g ; l'imprécision peut ici être estimée égale à ± 4 cal/g. La valeur obtenue est très proche de 9.060, obtenu par ANDERSON et GILBERT [7]. Les corrections classiques sont très voisines de celles de la diphénylamine et ramènent à 9.049 cal/g la chaleur de combustion isotherme à 18° C, dans l'état standard, de la tétraphénylhydrazine.

L'ÉNERGIE DE LA LIAISON N-N

ANDERSON et GILBERT [7], puis COLE et GILBERT [14] par la comparaison des chaleurs de formation de couples de composés, comprenant en particulier :



ont calculé l'énergie de la liaison N-N. Voici comment se présente le calcul avec les valeurs déterminées ci-dessus :

Chaleur de formation à pression constante à 18° C (C-diamant)	Diphénylamine.....	— 25,57 kcal/mole
	Tétraphénylhydrazine	— 94,82 kcal/mole
Chaleur de sublimat.	Diphénylamine	21 kcal/mole [14]
	Tétraphénylhydrazine	30 kcal/mole [14]
Chaleur de la liaison N-H		88 kcal/mole [24]
Formation de H_2 à partir des atomes (18° C)		103,4 kcal/mole [24]

2 (25,57 + 21) — (94,82 + 30) + (2 × 88) — 103,4 = 40,9 kca

Cette valeur s'écarte beaucoup moins de la moyenne (42,4 kcal) des valeurs des autres couples considérés par COLE et GILBERT, que 30,5 kcal que ceux-ci ont donné en se fondant sur les résultats expérimentaux d'ANDERSON et GILBERT ([7]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) STOHMANN. — *Z. Physikal. Chemie*, 1890, **6**, 338.
(2) MATIGNON C. et DELIGNY. — *Comptes rendus*, 1897, **125**, 1103.
(3) LEMOULT P. — *Annales Chim.*, 1907, (8), **10**, 395.
(4) ROTH W. A. — *Rec. Trav. chim.*, 1926, **45**, 248.
(5) BURLOT E. — *Mém. des Poudres*, 1939, **29**, 226.
(6) BADOCHE M. — Cité par BURLOT *(loc. cit.)*.
(7) ANDERSON C. M. et GILBERT E. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2369.
(8) ROGERS H., HOLMES W. C. et LINDSAY W. L. — *Ind. and Eng. Chem.*, 1921, **13**, 314.
(9) SWIETOSLAWSKI W. et POPOF M. — *J. de Chimie Phys.*, 1925, **22**, 395.
(10) DICKINSON. — *Bull. Nat. Bureau Standards*, 1914, **11**, 189.
(11) SWIETOSLAWSKI. — *Thermochimie*, Paris (Alcan, Editeur), 1933, 126.
(12) LANDRIEU Ph., BAYLOCK F. et JOHNSON J. — *Bull. Soc. chimique*, 1929, (4), **45**, 36.
(13) VERKADE et COOPS. — *Rec. trav. chim.*, 1928, **47**, 709.
(14) COLE L. G. et GILBERT E. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 542.
(15) VERKADE P. E. et COOPS J. J. — *Rec. trav. chim.*, 1928, **47**, 606.
(16) SCHROEDER W. A., et coll. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2818.
(17) MATIGNON C. — *Ann. Chimie*, 1893, (6), **28**, 510.
(18) MÉDARD L. et THOMAS M. — *Mém. Poudres*, 1949, **31**, 173 et 1954, **36**, 97.
(19) SCHMIDT A. et BECKER F. — *Z. ges. sch. und sprengstoffwesen*, 1933, **28**, 280.
(20) *Premier Rapport de la Commission Permanente de Thermochimie de l'Union Internationale de Chimie*, 1934.
(21) ROBERTS D. E. et JESSUP R. S. — *J. Research Nat. Bur. Standard*, 1948, **40**, 281.
(22) WASHBURN E. — *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1933, **10**, 52.
(23) WIELAND H. et GAMBARJAN S. — *Ber.*, 1906, **39**, 1499.
(24) COTTRELL T. L. — *The Strengths of the chemical bonds*, London, 1954, 153.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SIMPLIFIÉE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UN MÉTAL. CAS PARTICULIER DES FERRO-SILICIUMS EN SOLUTION ALCALINE (*)

par JEAN BESSON et MARGUERITE MATHÉ
Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences (Sarrebruck)

Manuscrit reçu le 4-4-55

SOMMAIRE

On décrit un dispositif simplifié permettant de tracer et souvent d'interpréter rapidement les courbes de polarisation d'un métal. Il consiste à prendre comme deuxième électrode une masse assez importante d'amalgame de potassium, susceptible de débiter un courant notable sans que son potentiel se modifie sensiblement. La méthode est appliquée à l'étude du comportement électrochimique de ferro-siliciums de différentes compositions (de 5 à 90 % de Si), en solution de potasse, en vue d'une éventuelle application à la réalisation d'anodes inattaquables. La forme des courbes de polarisation obtenues évolue de façon régulière, en fonction de la concentration en silicium, entre celle du fer pur et celle du ferro à 90 %. Les particularités dues à la passivation du fer, encore visibles aux faibles teneurs en Si, sont vite masquées par la formation d'une couche de silice, sans doute colloïdale, à la surface de l'anode. Cette couche est peut-être susceptible de protéger le métal dans la zone anodique, mais elle augmente aussi de façon prohibitive la résistance intérieure de la cellule, dès que la teneur en silicium devient trop forte. Il y a donc lieu de limiter aux alliages contenant moins de 30 % de Si une étude plus précise de la résistance à la corrosion anodique des ferro-siliciums. Au-delà de cette valeur, on doit s'attendre, par contre, à un effet de redressement en courant alternatif.

L'étude du comportement électrochimique des éléments et surtout des métaux a réalisé, depuis quelques années, des progrès considérables. On sait que cette étude comporte un double aspect, thermodynamique ou statique d'une part, cinétique d'autre part, mais c'est la cinétique électrochimique seule qui permet de dire lesquelles des réactions théoriquement possibles vont effectivement se produire. Elle tire grand parti de la méthode des « courbes de polarisation », dont chaque branche correspond, en principe, à un processus électrochimique différent qu'il s'agit d'identifier (voir par exemple [1]).

Cette méthode implique le tracé de la courbe potentiel d'électrode-densité de courant, $E_e = f(I)$, c'est-à-dire la mesure, toujours délicate de ce potentiel. Mais il est possible d'obtenir des résultats à peu près aussi complets grâce au dispositif expérimental simplifié que nous décrivons ci-dessous et dont le principe avait déjà été indiqué par l'un de nous ([2]), en vue de recherches d'ailleurs assez différentes. Ce dispositif présente d'autre part l'avantage de permettre souvent, dans l'appareil lui-même, une identification coulométrique des produits formés sur l'électrode.

Dispositif expérimental.

La cellule électrolytique est un simple bécher contenant une solution de potasse. L'une des électrodes, formant électrode de référence, est constituée par une masse assez importante (500 à 1.000 g) et de grande surface d'amalgame de potassium, obtenu par électrolyse préalable d'une solution concentrée de potasse. Le potentiel d'une telle électrode est sensiblement constant dans un large domaine de concentration en potassium, ce qui lui permet de débiter, même comme anode, à potentiel constant, un courant notable. L'autre électrode est constituée par le métal à étudier. Elle est taillée en forme de cylindre, dont la face inférieure est placée parallèlement à la surface de l'amalgame et les faces latérales sont isolées par de la picéine. Dans ces conditions, on peut admettre que la densité de courant est uniforme sur toute la surface libre de l'électrode.

La force contre-électromotrice E de cette cellule est égale à $E_e - E_c$, en désignant par E_e et E_c les potentiels respectifs de l'électrode étudiée et de l'amalgame par rapport au bain. La différence de potentiel V aux bornes est donc : $V = E_e - E_c + rI$, le terme rI représentant la chute ohmique due à la résistance interne de la cellule.

Au lieu de la courbe $E_e = f(I)$, nous traçons seulement la courbe $V = f(I)$ que nous appellerons encore, pour simplifier, courbe de polarisation. Si la résistance intérieure reste constante, cette dernière

(*) Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication à la 5e Réunion du « Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique » (C.I.T.C.E.), Stockholm, 1953.

courbe reproduit évidemment toutes les particularités de la courbe de polarisation au sens strict. Nous l'avons vérifié en traçant dans les conditions décrites la courbe relative au fer pur, dont le comportement électrochimique est bien connu (voir ci-après fig. 2).

Si l'on veut étendre les recherches à d'autres solutions que la potasse, il y a lieu de remarquer que l'électrode à amalgame de potassium ne donne pas, en général, de potentiel suffisamment stable en présence d'autres ions que le potassium. Il faudra donc séparer les compartiments cathodique et anodique par une solution de jonction (sel de potassium) limitée par deux diaphragmes et ne pas prolonger trop longtemps l'expérience pour éviter la diffusion des ions étrangers dans le compartiment cathodique.

Remarquons enfin que, étant donné l'état d'instabilité fréquent d'une électrode en fonctionnement anodique, il est important de faire varier aussi régulièrement que possible la tension appliquée. On obtient des résultats encore plus facilement reproductibles en faisant varier régulièrement et continuement la tension aux bornes de la cellule, grâce à un potentiomètre à curseur entraîné à vitesse constante et réglable par la rotation d'un moteur. La figure 1 indique le schéma de montage et les notations employées.

Interprétation des courbes de polarisation.

Ce dispositif simple se prête particulièrement bien à l'identification par coulométrie des produits formés sur l'électrode. Il suffit, en effet, après avoir amené et maintenu le temps nécessaire l'électrode au potentiel désiré, et sans la retirer du bain, de supprimer la source extérieure de courant et de laisser se décharger la pile ainsi constituée (électrode « chargée »-KOH-amalgame de potassium) dans une résistance extérieure suffisamment grande et que l'on fait croître progressivement. L'un de nous a montré [3] comment, dans ces conditions, l'étude des courbes de décharge $i = f(\text{temps})$ peut permettre d'identifier les produits existant sur l'électrode.

Evolution spontanée de l'électrode.

On sait que, très souvent, il existe, à côté des domaines de fonctionnement stables, certains domaines de potentiel et de densité de courant où l'électrode est dans un état instable. Dans le premier cas, quand on impose à la cellule une densité de courant déterminée, l'électrode prend un potentiel bien défini et reproductible. Dans les domaines instables, au contraire, son potentiel et la densité de courant correspondante évoluent spontanément, bien que les conditions extérieures (force électromotrice appliquée à la cellule) restent inchangées. C'est le cas des zones où la passivation de l'électrode est en train de se produire.

Sur les courbes de polarisation au sens large, ces transformations spontanées apparaissent évidemment aussi et, dans le système de coordonnées V, I s'effectuent suivant des droites de pente négative, comme le montre un calcul élémentaire, sans que

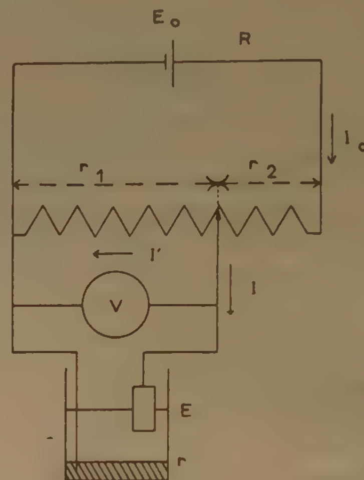


Fig. 1.

l'on puisse d'ailleurs tirer de ce fait aucune conclusion concernant la résistance intérieure ou la force contre-électromotrice de la cellule. Ces grandeurs n'interviennent pas, en effet, dans la relation linéaire entre V et I qui est (cf. fig. 1) :

$$V = \frac{E_0 r_1 - I r_1 (R + r_2)}{R + r_1 + r_2} \qquad (1)$$

D'autre part, dans l'expression de l'intensité I :

$$I = \frac{E_0 r_1 - E(R + r_1 + r_2)}{r(R + r_1 + r_2) + r_1 (R + r_2)} \qquad (2)$$

interviennent simultanément les deux inconnues E et r et il est, *a priori*, impossible de distinguer la part qui revient à chacune d'elles dans la variation de I (ou de V) en fonction du temps.

Domaine d'application de la méthode expérimentale étudiée.

En résumé, dans tous les domaines où le fonctionnement d'une électrode est stable, la méthode rapide décrite donne sensiblement autant de renseignements

sur le comportement de cette électrode que le tracé complet des courbes de polarisation au sens strict. Elle permet souvent de plus l'identification des composés oxydes qui peuvent se former au cours du fonctionnement anodique.

Dans les domaines de fonctionnement instable, par contre, elle se montre inférieure à la méthode classique, mais il faut remarquer que, au point de vue des applications pratiques (comportement des électrodes industrielles), ces domaines sont sans intérêt. Dans ce cas d'ailleurs, c'est de toute façon la tension aux bornes totale qui intéresse le technicien.

La méthode paraît donc bien adaptée à l'étude de cas concrets. Elle permettra notamment de préciser, avec un appareillage très simple, et pour chacun des processus que décèle la courbe de polarisation, les conditions de protection ou de corrosion de l'électrode étudiée et, en même temps, d'évaluer quantitativement la consommation d'énergie qu'entraînera l'emploi de telle ou telle électrode.

Nous allons en donner un premier exemple.

Comportement électrochimique des ferro-siliciums en solution alcaline.

On sait que les alliages fer-silicium, tenant de 10 à 15 % de Si, sont particulièrement résistants à la corrosion et utilisés comme tels, sous différents noms commerciaux, pour la réalisation de récipients inattaquables.

Il ne semble pas que l'on ait cherché à les utiliser dans l'industrie électrochimique pour la construction d'électrodes résistant à la corrosion anodique en électrolyse aqueuse. Il était donc intéressant d'étudier leur comportement. Nous avons utilisé, d'une part, des ferro-siliciums industriels de type courant à 45,75 et 90 % de Si, d'autre part, des alliages plus pauvres de 5, 10, 15 et 20 % de Si environ, obtenus par fusion sous vide, en creuset de graphite ou d'alumine, de fer pur et de ferro à 90 % en proportion convenable. Il est important de remarquer que la structure métallographique de ces alliages n'a pas été étudiée. Or, cette structure peut, comme nous l'avons fait remarquer ([4]), avoir une influence notable sur le comportement électrochimique d'un alliage. Il convient donc de faire toute réserves à ce sujet.

Pour tous ces alliages, ainsi que pour le fer pur, les courbes $V = f(I)$ ont été tracées en solution de potasse N (exceptionnellement 10 N) avec la cellule décrite ci-dessus. Les figures 2, 3, 3 *bis* et 4 en donnent quelques exemples. Ces courbes ont été obtenues en faisant varier le potentiel manuellement, mais elles ne diffèrent pas sensiblement des courbes données par le dispositif continu automatique, celui-ci ayant seulement pour effet d'atténuer les irrégularités de la courbe dans les zones d'instabilité de l'électrode. La comparaison de ces courbes conduit à distinguer trois cas :

1. cas du fer pur ;
2. cas des ferro-siliciums jusqu'à 20 % de Si environ ;
3. cas des ferro-siliciums à 45,75 et 90 %.

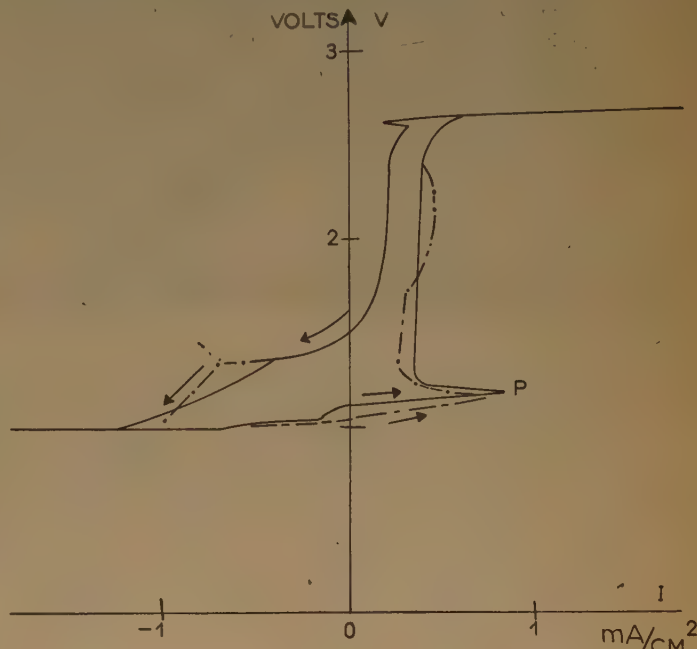


Fig. 2. — Fer pur.

Cas du fer pur (fig. 2). — On retrouve toutes les particularités connues de la polarisation du fer, notamment l'existence, dans la zone cathodique, de courbes différentes à l'aller et au retour (dégagement d'hydrogène sur le fer ou sur l'oxyde FeO) et, dans la zone anodique, d'un point de polarisation P, à partir duquel l'état de l'électrode devient instable par suite de la formation d'un film d'oxyde.

Cas des ferro-siliciums. — La présence de silicium se manifeste tout d'abord par le dédoublement des courbes aller et retour dans la zone anodique. En effectuant plusieurs cycles successifs, on constate qu'ils vont s'amenuisant de plus en plus et tendent vers la courbe retour du premier cycle (courbe en traits interrompus de la figure 3).

a) Pour des teneurs assez basses en silicium (jusqu'à 20 % environ), on obtient des courbes analogues à celle des figures 3 et 3 *bis*, cette dernière

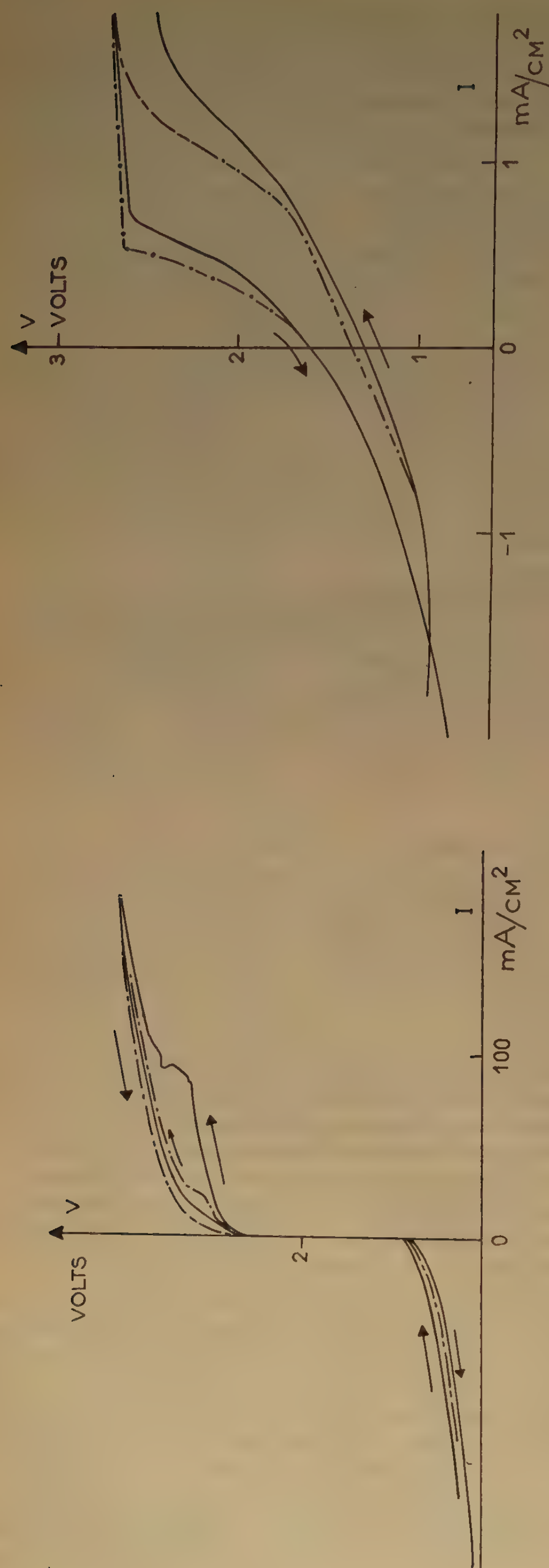


Fig. 3 et 3 *bis*. — Ferro-silicium à 15 % de Si.

n'étant autre que la partie centrale de la figure 3, tracée avec une échelle des abscisses cent fois plus grande. Les particularités observées avec le fer pur (point de polarisation et dédoublement des courbes aller et retour dans la zone cathodique), encore visibles pour le ferro à 5 %, disparaissent rapidement. En même temps, la résistance intérieure de la cellule, caractérisée par la pente de la partie rectiligne (ou à peu près rectiligne de la courbe) s'accroît avec la teneur en silicium quand le ferro-silicium est anode, mais reste sensiblement constante dans la zone cathodique (2,5 à 3 ohms.cm²). Cette augmentation de résistance reste cependant faible (de 2,3 à 4,4 ohms cm²) pour les teneurs envisagées ici.

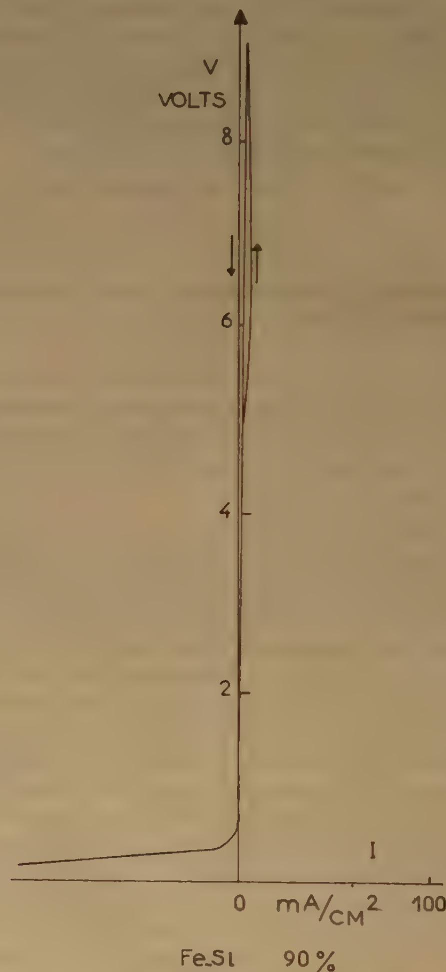


Fig. 4. — Ferro-silicium à 90 % de Si. (KOH 10 N).

b) Pour les ferro à 45,75 et 90 % de Si, la courbe de polarisation prend une allure tout à fait différente, dont la figure 4, relative au ferro à 90 % (dans KOH 10 N) représente le cas extrême. La branche

anodique est extrêmement redressée et d'ailleurs ne présente plus de partie vraiment rectiligne, permettant d'attribuer une résistance intérieure constante à la cellule. La valeur moyenne de celle-ci serait de 560 ohms.cm² (ferro à 45 %) et de 700 ohms.cm² (ferro à 75 %). Elle est encore beaucoup plus grande 100 mA/cm². Sinon, elles restent faibles et l'électrode atteint vite son état d'équilibre. Les courbes de la figure 5 indiquent, en traits pleins, pour le ferro à 10 % et le ferro à 45 %, l'allure de ces transformations spontanées. Les remarques faites plus haut leur sont applicables. L'intensité tend vers une valeur

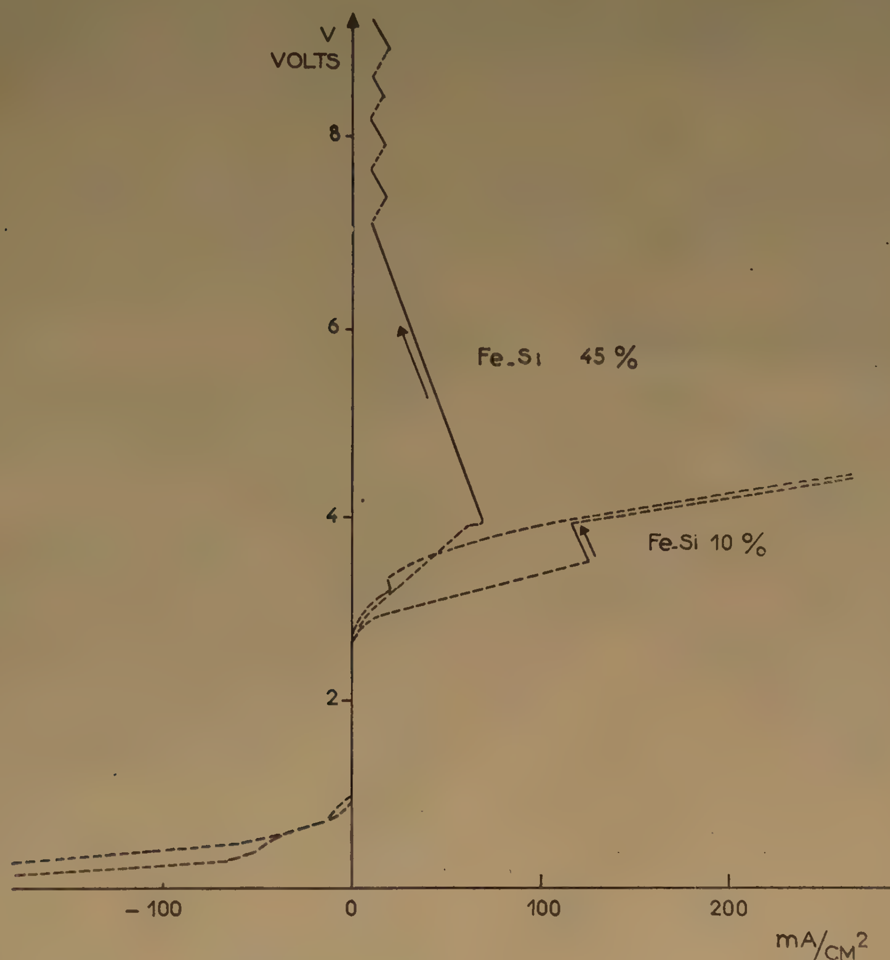


Fig. 5. — Evolution spontanée d'une électrode en ferro-silicium 10 et 45 %.

pour le ferro à 90 %, tandis que la pente cathodique n'est pas modifiée et reste de l'ordre de 2 ohms.cm². très faible, ce qui montre que la résistance intérieure de la cellule augmente considérablement (formule 2).

C'est, d'autre part, pour ces teneurs que se manifestent des variations spontanées importantes de la tension aux bornes et de l'intensité. Ces variations apparaissent d'ailleurs déjà pour des teneurs inférieures (à partir de 10 % en Si), mais sont alors limitées. A partir de 45 %, au contraire, leur amplitude est très forte, à condition que la densité de courant ait une valeur suffisante, de l'ordre de

Tous ces phénomènes résultent évidemment de l'accumulation sur l'électrode de silice, sans doute colloïdale, et les courbes tracées montrent immédiatement que la résistance interne de la cellule augmente de façon prohibitive dès que la teneur en silicium devient trop forte, ce qui exclue l'emploi des ferro-siliciums correspondants comme anode pour l'électrolyse d'une solution alcaline. Par contre,

on doit s'attendre à l'apparition pour ces alliages d'un effet redresseur en courant alternatif, effet déjà signalé et étudié par AUDUBERT (5).

La méthode décrite permet ainsi de limiter rapidement le champ des recherches dans un problème pratique de corrosion anodique. Nous montrerons bientôt que, dans le cas où il se forme des composés définis sur l'anode (manganèse et ses alliages par exemple), la même méthode, associée à la détermination coulométrique, est susceptible de fournir des renseignements encore plus précis.

BIBLIOGRAPHIE

(1) POURBAIX M. et coll. — *Comptes rendus de la 2e Réunion du C.I.T.C.E.*, Edit. Tamburini, Milan, 1951, p. 219 ; *Comptes rendus de la 3e Réunion du C.I.T.C.E.*, Edit. Manfredi, Milan, 1952, p. 128 et 135.

(2) BESSON J. — *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **223**, 28 et *Ann. Chim.*, 1947, **12**, 2, 527.

(3) BESSON J. — *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **225**, 1154.

(4) BESSON J. — *4e Réunion du C.I.T.C.E.*, Cambridge, **1952**.

(5) AUDUBERT R. — *C. R. Ac. Sc.*, 1927, **185**, 768.

UNE ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE UTILISABLE DANS DES BAINS FONDUS DE FLUORURES

par H. CORIOU, J. DIRIAN et J. HURÉ

Département de Métallurgie et de Chimie Appliquée, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.
Commissariat à l'Energie Atomique Saclay (S.-et-O.).

Manuscrit reçu le 8-4-55

La nécessité de construire des courbes de polarisation intensité/potentiel dans différents milieux fondus, en particulier de fluorures, nous a conduits à rechercher une électrode de référence pouvant travailler à 850° et résister à l'action corrosive des fluorures.

Diverses électrodes de référence ont été signalées dans la littérature. VERDIECK et YNTEMA (1) relevant des potentiels dans un mélange fondu $AlCl_3$ - NaCl-KCl entre 100° et 200° utilisent un fil d'aluminium ; SKOBETS et KAVETZKII (2) décrivent une électrode à l'amalgame de sodium, pour une température de l'ordre de 300°. DELIMARSKII (3) (4) a justifié les performances de cette électrode et en remplaçant le mercure par de l'étain (5) a obtenu une électrode qui peut résister à 700° dans des bains non fluorés. SENDEROFF et BRENNER (6), étudiant la préparation électrolytique du molybdène, emploient une électrode Ag/AgCl renfermée dans une gaîne de quartz, et susceptible de travailler jusqu'à 900° dans un mélange fondu K_3MoCl_5-LiCl-KCl. Nous devions également opérer à une température voisine de 900°, mais il nous était de plus nécessaire d'expérimenter différents bains de fluorures sans détérioration de l'électrode et tout en obtenant des résultats comparables entre eux.

Il est possible d'utiliser une gaine conductrice pour la construction d'une électrode de référence compte tenu de certaines conditions. Ainsi la gaine étant remplie de NaCl, si nous construisons en prenant la gaine comme électrode :

a) Les courbes de polarisation densité de courant/potentiel relatives à la réduction et à l'oxydation du cation et de l'anion du sel fondu dans lequel se trouve plongée l'électrode (courbes *a* et *b*, figures 1 et 2).

b) Les courbes de polarisation correspondant aux réactions :



$$Cl^- - e \rightarrow Cl^\circ \qquad Na^+ + e \rightarrow Na^\circ$$

Nous pouvons observer que pour la disposition des courbes de la figure 1 l'électrode se comporte comme une électrode de référence habituelle, mais qu'il n'en est plus de même pour la disposition de la figure 2.

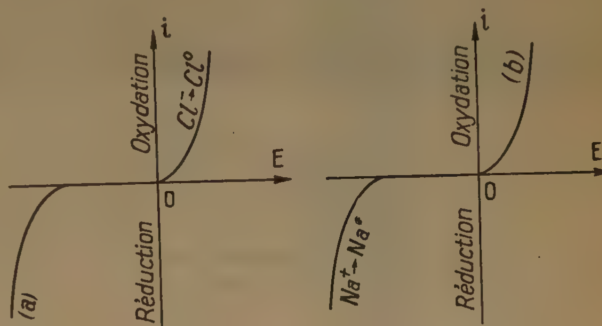


Fig. 1

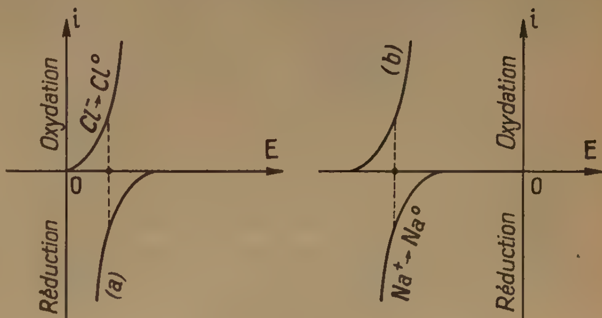


Fig. 2

Description de l'électrode.

L'électrode étudiée est constituée par la chaîne Ag, AgCl fondu, NaCl fondu, son potentiel d'équilibre

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \log_e [Cl^-]$$

ne dépend que de l'activité des ions chlorures. AgCl fond à 455° et ne bout qu'à 1550°, ce qui permet un domaine d'utilisation relativement étendu ; de plus l'oxyde d'argent qui pourrait éventuel-

lement se former, décomposé dès 300° ne peut perturber les mesures.

La figure 3 représente schématiquement l'électrode. Un tube de silice renferme du chlorure d'argent finement broyé, l'extrémité inférieure de ce tube étant obstruée par un bouchon d'amiante colmaté par un ciment de zircone. Un fil d'argent de diamètre 1 mm plonge dans le chlorure d'argent. L'ensemble précédent est introduit à l'intérieur d'une

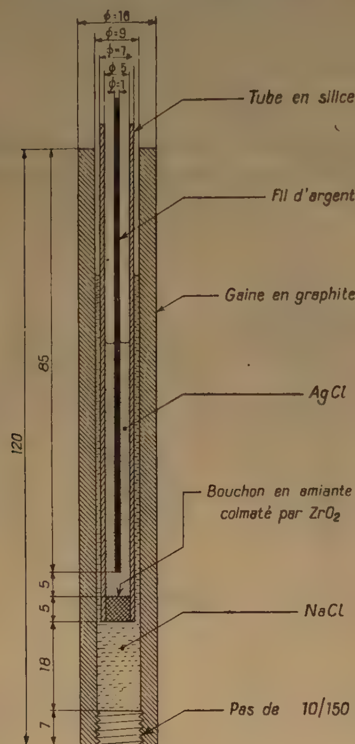


Fig. 3.

deuxième gaîne en graphite renfermant du chlorure de sodium ; un bouchon également en graphite se trouve vissé dans le fond de cette gaîne, le pas de vis devant faciliter la diffusion (cette dernière se fait en effet très mal à travers le graphite).

Les niveaux de AgCl et NaCl sont ajustés de façon à éviter le passage d'argent dans le bain, ce qui dans la majorité des cas aurait pour effet de fausser totalement les mesures de potentiels.

Contrôle de l'électrode.

L'électrode réalisée, nous avons vérifié sa reproductibilité et sa réversibilité, étudié l'influence de la gaîne de graphite sur les mesures de potentiels, déterminé enfin l'ordre de grandeur de la diffusion à travers le pas de vis. Le dispositif électrique de mesure des potentiels est un montage classique d'opposition utilisant un potentiomètre A.O.I.P. de sensibilité 0,1 mV. Nous opérons constamment sous atmosphère d'argon à l'intérieur de la cellule d'électrolyse.

1. *Reproductibilité.*

Nous avons construit de façon aussi identique que possible un certain nombre d'électrodes ; en immergeant deux quelconques de ces électrodes dans un bain de NaCl à 850° la différence de potentiel initiale qui peut atteindre une vingtaine de mV se stabilise entre 0 et 2 mV au bout de 20 minutes environ.

2. *Réversibilité.*

Utilisant deux électrodes dont la différence de potentiel à l'équilibre est inférieure à 1 mV, on fait traverser l'une de ces électrodes durant 5 minutes par un courant de 1mA, coupant alors le circuit on constate que l'équilibre entre les deux électrodes se rétablit en moins d'une minute. Les résultats sont identiques si l'on intervertit le sens du courant dans l'électrode.

3. *Influence de la gaîne de graphite.*

Les propriétés conductrices du graphite rendent nécessaires l'étude de son influence sur la mesure des potentiels. Des relevés de potentiels effectués dans NaCl à 850°, d'une part sur une électrode gainée au graphite, d'autre part sur une électrode non gainée sont très identique ; les écarts observés, d'ailleurs non systématiques, sont de l'ordre de la reproductibilité des mesures soit environ 5 à 10 mV.

4. *Diffusion à travers le pas de vis.*

Afin de déterminer l'importance de la diffusion à travers le pas de vis, nous avons plongé durant une heure l'électrode dans un milieu constitué par ZrK_2F_6 fondu à 850° et contenant une certaine quantité de $ZrK_2F_6^*$ préalablement activé dans une pile atomique. L'activité trouvée à l'intérieur du NaCl de l'électrode montre que dans les conditions expérimentales la quantité de ZrK_2F_6 introduite dans l'électrode est de l'ordre de 0,1 mg ; compte tenu du poids de NaCl à l'intérieur de la gaîne de graphite (400 mg environ), son importance est tout à fait négligeable.

BIBLIOGRAPHIE

(1) VERDIECK R. G. et YNTEMA. — *J. Phys. Chem.* ; 1942, **46**, 344.
(2) SKOBETS E. M. et KAVETZKII R. S. — *Zh. Obch. Khim.* ; **10**, 21, 1858, 1940.
(3) DELIMARSKII Iu. K. et KHAIMOVITCH R. S. — *Ukr. Khim. Zhurn.*, **15**, 77, 1949.
(4) DELIMARSKII Iu. K. — *Zhur. Fiz. Khim*, 1950, **24**, 7, 875.880.
(5) DELIMARSKII Iu. K. et KOLOTTI A. A. — *Ukr. Khim. Zhurn.*, **16**, 3, 438, 1950.
(6) SENDEROFF et BRENNER. — *J. Elect. Chem. Soc.*, 1954, **101**, 1, 31.

RECHERCHES COMPLÉMENTAIRES SUR LA STRUCTURE DU FULVÈNE ET DE L'HEPTAFULVÈNE. INCORPORATION DU PROCÉDÉ DE PARISER ET PARR DANS LA MÉTHODE DU CHAMP MOLÉCULAIRE SELF-CONSISTENT

par André JULG et Bernard PULLMAN

Ecole Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, Ve et Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie Théorique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, Ve

Manuscrit reçu le 23-4-55

SOMMAIRE

Le procédé de Pariser et Parr est incorporé dans la méthode du champ moléculaire self-consistent et utilisé pour l'évaluation des moments dipolaires et des transitions spectroscopiques dans le fulvène et l'heptafulvène. On examine l'effet de l'introduction des hydrogènes dans le potentiel du squelette sur ces grandeurs.

Le fulvène et l'heptafulvène ont été étudiés récemment par la méthode du champ moléculaire self-consistent de Roothaan (1) respectivement par Berthier (2) et Julg (3). Bien que les résultats de ces études représentent, à de nombreux points de vue, un progrès très sensible aussi bien par rapport aux résultats de la méthode L.C.A.O. classique que par rapport aux différents procédés introduisant plusieurs correctifs semi-empiriques dans le cadre de cette méthode (4), ils ne peuvent pas encore être considérés comme entièrement satisfaisants. En effet, en considérant en premier lieu les propriétés de l'état fondamental, quelques doutes pourraient encore subsister quant à la signification définitive des résultats de la méthode du champ self-consistent relatifs au moment dipolaire de l'heptafulvène. Rappelons que cette méthode prévoit pour l'heptafulvène un moment très faible, de 0,14 D, dirigé, contrairement aux indications de la méthode L.C.A.O. classique, vers le cycle, c'est-à-dire dans le même sens que le moment du fulvène. Or, bien que la direction expérimentale du moment dipolaire dans les heptafulvènes soit inconnue, des indications indirectes telles que la valeur élevée du moment dipolaire dans les tropones et le caractère très basique des oxygènes dans ce type de molécules (5) suggèrent plutôt l'existence dans les cycles heptagonaux d'une tendance accentuée à un déplacement des charges vers l'atome extranucléaire (6). L'argument n'est pas définitif car le moment élevé des tropones peut être dû à une polarisation particulièrement prononcée du cycle heptafulvénique (7), mais le problème vaut la peine d'être étudié de plus près.

D'autre part, l'accord numérique entre les valeurs observées et calculées des transitions spectrales était loin d'être satisfaisant. Ainsi, par exemple, pour le fulvène, la valeur théorique de la transition $N \rightarrow V_1$ était de 5,0 eV alors que la valeur expérimentale est de 3,3 eV (8). Comme l'indique le tableau I, cet état de choses paraît traduire un phénomène général : les transitions spectrales calculées par la méthode du champ moléculaire self-consistent sont systématiquement plus élevées que les transitions expérimentales correspondantes.

Tableau I

Composé	$N \rightarrow V_1$ théorique (ev)	$N \rightarrow V_1$ expérimentale (ev)
Ethylène (9)	11,5	7,6
Benzène (10)	7,2	6,2
Butadiène (11)	8,2	5,9
Fulvène (2)	5,0	3,3
Azulène (12)	3,6	1,8
Quinodiméthane (13)	6,3	4,5

Mais, en fait, la situation est encore plus complexe : une communication personnelle de M. le Professeur Dœring de l'Université de Yale nous a fait connaître la synthèse de l'heptafulvène lui-même. Le composé est instable et ne peut être manipulé qu'en solution. Le résultat le plus intéressant est toutefois relatif à sa couleur : la molécule est rouge, le dernier maximum détectable de son spectre se trouvant à environ 600 mμ (2,1 eV).

Ce dernier résultat est très surprenant. En effet, il signifie que contrairement aux indications de la méthode du champ moléculaire self-consistent [3], l'heptafulvène absorberait vers des longueurs d'onde plus grandes que le fulvène. Comme, d'autre part, les dibenzoheptafulvènes sont hypsochromes par rapport aux dibenzofulvènes correspondants [14], cet état de choses impliquerait de curieux croisements des transitions entre les deux séries de corps au cours de l'annellation.

Cet ensemble de résultats nous a incités à reprendre l'étude comparée du fulvène et de l'heptafulvène. Les données sepctroscopiques étant visiblement les plus difficiles à interpréter, nous nous sommes attachés en premier lieu au perfectionnement des résultats des calculs dans ce domaine. Dans ce but, nous avons songé à faire appel à des procédés semi-empiriques, tel que celui proposé récemment par Pariser et Parr [15] qui ont justement été élaborés pour améliorer les résultats spectroscopiques, et d'examiner les conséquences de leur incorporation dans le cadre général de la méthode du champ self-consistent. Par ailleurs, il était intéressant de voir l'influence de ce type de procédé sur les indices électroniques de l'état fondamental, tels que les moments dipolaires, cet aspect du problème n'ayant guère été considéré jusqu'ici.

Etude du fulvène et de l'héptafulvène par le procédé de Parr et Pariser dans le schéma de la méthode du champ self-consistent.

Nous ne rappelons pas ici les détails de la méthode de Pariser et Parr dont on peut trouver un exposé dans la référence 15. Signalons immédiatement qu'une partie des propositions de ces auteurs se transpose dans la méthode du champ self-consistent sans aucune complication. Il en est ainsi, par exemple, en ce qui concerne l'évaluation empirique des intégrales monocentriques, l'hypothèse du recouvrement nul et du recouvrement différentiel nul et la réduction des intégrales coulombiennes par leur évaluation à l'aide de l'approximation des sphères tangentes. Une légère difficulté n'apparaît qu'en ce qui concerne les valeurs des I_{pp} et des I_{pq} (β_{pq} de Pariser et Parr) qui sont les intégrales de squelette entrant dans l'évaluation des I_{pq} du déterminant séculaire de la méthode self-consistente [1] :

$$| L_{pq} - S_{pq} E | = 0$$

avec :

$$L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$$

En effet, Parr et Pariser ne s'intéressant qu'aux transitions spectrales, n'avaient pas besoin d'expliciter les I_{pp} et, d'autre part, ils ont ajusté les β_{pq}, toujours en vue d'obtenir une bonne transition (dans l'éthylène et le benzène), en tenant compte de l'interaction des configurations. Nous, en revanche, avions besoin dans nos évaluations des I_{pp} et, d'autre part, comme notre cadre n'est pas identique à celui de Pariser et Parr, il nous a paru nécessaire de réajuster les β_{pq} en vue de leur utilisation dans la méthode du champ self-consistent (tout en ne gardant d'ailleurs, comme Pariser et Parr, que les β_{pq} entre atomes adjacents).

En ce qui concerne ces deux grandeurs, nous avons donc :

1. calculé les I_{pp} par la formule de Goeppert-Mayer et Sklar [16] :

$$I_{pp} = W_{2p} - \left[\sum_{K \neq P} (\mathcal{K}, pp) + (KK, pp) \right]$$

mais en négligeant les intégrales de pénétration $(\mathcal{K}, pp)$ qui y apparaissent. Nous reviendrons plus loin sur la justification et la signification de cette omission qui *n'est pas* due simplement au fait que ces intégrales sont plus petites que les intégrales coulombiennes (kk, pp) qui font partie des I_{pp}.

2. Quant aux β_{pq}, nous avons gardé la valeur de Pariser et Parr pour le β_{pq} de la double liaison C=C, qui est de — 2,92 eV (ce qui est justifié car l'éthylène de Parr et Pariser est équivalent à l'éthylène self-consistent), mais nous avons réajusté la valeur de β_{pq} pour la liaison simple C—C (β'). Cet ajustement, nous aurions pu le faire sur le cas du butadiène, ce qui paraît le plus simple ; mais nous avons préféré le faire sur le fulvène. En effet, alors que l'ajustement de Parr et Pariser était effectué uniquement pour donner une bonne valeur de la transition spectrale, nous désirions l'effectuer à la fois pour la transition et pour le moment dipolaire. De plus, comme de légères variations dans la valeur de β_{pq} peuvent exister entre les différents groupes de corps et comme il s'agissait pour nous essentiellement d'une étude comparative du fulvène et de l'heptafulvène, il paraissait logique d'ajuster ce paramètre sur le fulvène et de voir ce que cette valeur ajustée donnait pour l'heptafulvène.

A. *Cas du fulvène.*

Trois valeurs successives de β_{pq} ont été utilisées et les résultats correspondants sont résumés dans le tableau II et schématisés sur la figure 1.

Il ressort de la figure 1, par extrapolation, qu'une valeur de $\beta' = -2{,}6$ eV permettrait de retrouver théoriquement à la fois la valeur expérimentale de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ (3,3 eV) et, sensiblement, la valeur expérimentale du moment dipolaire du fulvène (1,1 D). Ajoutons que la distribution

des charges dans le fulvène, correspondant à $\beta' =$ — 2,4 eV (fig. 2), est assez analogue à la distribution des charges obtenues pour cette même molécule par la méthode du champ moléculaire self-consistent (fig. 3). On note, néanmoins, quelques différences

Tableau II

β' (ev)	N → V_1 (ev)	N → T_1 (ev)	Moment dipolaire (D)
— 1,0	5,5	4,7	0,15
— 1,6	4,7	3,8	0,49
— 2,4	3,6	2,7	0,89

qui, comme nous le verrons tout à l'heure, sont significatives : ainsi, en particulier, le carbone tertiaire, négatif dans la méthode du champ self-consistent, est maintenant positif et la charge nette du carbone extracyclique est diminuée.

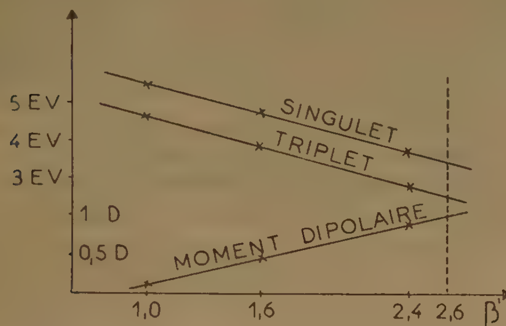


Fig. 1.

B. *Cas de l'heptafulvène.*

Cette valeur extrapolée de $\beta' = — 2,6$ eV, ajustée sur le fulvène, a donc été utilisée, conjointement avec $\beta_{c=c} = — 2,92$ eV à l'étude de l'heptafulvène.

Les résultats sont :

1. Un moment dipolaire théorique de 0,6 D dirigé vers le carbone extracyclique et résultant de la distribution des charges reproduites dans la figure 4. Ce moment est donc dirigé en sens inverse du moment prédit par l'approximation de Roothaan de la méthode du champ self-consistent mais, en revanche, analogue au moment prévu par la méthode L.C.A.O. classique. Les modifications introduites par le correctif de Pariser et Parr dans la distribution des charges fournie par la méthode du champ self-consistent (le diagramme des charges de l'heptafulvène par cette dernière méthode est reproduit dans la figure 5) sont de même nature que celles observées pour le fulvène : *appauvrissement électronique du carbone tertiaire au profit du carbone primaire.*

2. Les valeurs théoriques des transitions N → V_1 et N → T_1 sont de 3,40 eV et 2,75 eV respectivement. Elles correspondent donc à une absorption très analogue à celle du fulvène. Le procédé ne permet donc pas de rendre compte des observations de von Dœring.

La valeur de β' que nous avons été conduits à utiliser dans les exemples précités étant très différente de la valeur utilisée par Pariser et Parr (— 1,68 eV), il nous a paru intéressant de vérifier qu'elle fournirait, dans notre systématique, une bonne valeur de la transition N → V_1 du butadiène. Effectivement, la valeur théorique de cette transition est avec $\beta' = — 2,4$ eV de 5,8 eV, contre la valeur expérimentale de 5,9 eV.

Omission des intégrales de pénétration.

Il nous faut revenir maintenant sur l'omission des intégrales de pénétration dans le calcul des I*pp*. Il apparaît, en effet, que non seulement cette omission se justifie par la valeur relativement faible de ces intégrales, mais qu'elle constitue même un avantage car elle correspond à une introduction, ou plutôt à un certain mode d'introduction, des hydrogènes dans le potentiel du squelette.

Remarquons à ce sujet que cette introduction paraît, en effet, s'imposer. Ainsi, lorsque l'on examine la distribution des charges dans le fulvène et l'heptafulvène self-consistents, on constate que cette distribution paraît être déterminée, tout au moins en partie, par le caractère même des carbones: primaire,

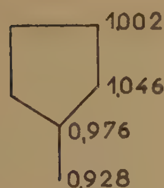


Fig. 2.

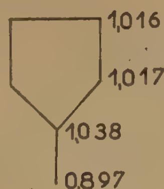


Fig. 3.

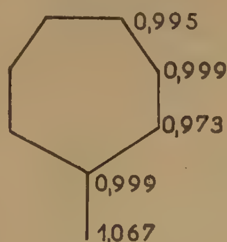


Fig. 4.

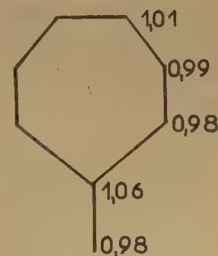


Fig. 5.

secondaire ou tertiaire. Il en est de même d'ailleurs dans d'autres molécules évaluées par la méthode du champ self-consistent comme en témoignent les diagrammes ci-contre (fig. 6 et 7) du butadiène ([11])

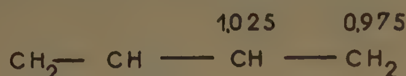


Fig. 6.

et du parabenzoquinodiméthane ([13]) : les carbones tertiaires paraissent porter toujours un excès d'électricité négative et les carbones primaires un excès d'électricité positive. Ces excès paraissent donc liés au nombre d'atomes d'hydrogène attachés au carbone



Fig. 7.

et cet état de choses incite par conséquent à étudier l'effet d'une introduction explicite des hydrogènes dans le potentiel du squelette (facteur omis dans l'approximation usuelle de la méthode) ([17]).

Or, l'introduction des hydrogènes dans le potentiel du squelette se répercute sur les intégrales I*pp* et I*pq*. Les I*pq* ne posent pas de problème pour nous puisque nous les ajustons. Quant aux I*pp*, si on les décompose selon la formule de GOEPPERT-MAYER et SKLAR, l'effet des hydrogènes se traduit par l'apparition d'intégrales de pénétrations supplémentaires, portant sur les atomes, neutres d'hydrogène. On a :

$$I_{pp} = W_{2p} - \sum_{H} (H, pp) - \sum_{K \neq p} (\mathcal{K}, pp) - \sum_{K \neq p} (KK\ pp)$$

Or, si l'on calcule maintenant ces intégrales de pénétration pour les différents types de carbones, on obtient les résultats intéressants suivants (tabl. III).

On constate que la somme $\sum_{H} + \sum_{K}$ est, quel que soit l'ordre du carbone considéré et quelle que soit la molécule, *pratiquement constante*. L'introduction des hydrogènes complète presque exactement à une constante la contribution apportée par les atomes de carbone.

Pratiquement, on peut donc faire entrer la somme $\sum_{H} + \sum_{K}$ dans le terme constant $W_{2}p$ et calculer les I*pp* sans tenir compte des intégrales de pénétration. *Le fait de négliger les intégrales de pénétration peut être considéré comme équivalent à l'introduction des hydrogènes dans le potentiel de squelette.*

TABLEAU III

	$\sum_{H}$ (H. *pp*)	$\sum_{K}$ ($\mathcal{K}$. *pp*)	$\sum_{H} + \sum_{K}$
Carbones primaires			
Méthylènecyclopropène	0,030	0,023	0,053
Fulvène	0,030	0,024	0,054
Heptafulvène	0,030	0,024	0,054
Carbones secondaires			
Méthylènecyclopropène	0,015	0,038	0,053
Fulvène	0,015	0,040	0,055
		0,040	0,055
Heptafulvène	0,015	0,039	0,054
		0,039	0,054
		0,039	0,054
Carbones tertiaires			
Méthylènecyclopropène	0,001	0,053	0,054
Fulvène	0,001	0,055	0,056
Heptafulvène	0,001	0,054	0,055

(L'unité énergétique est $\frac{ze^2}{2\,a_0} = 43{,}254$ ev, Z = 3,18)

Il n'est pas dit naturellement que c'est la meilleure façon d'introduire les hydrogènes et, en fait, il paraît probable que l'effet obtenu de cette façon est trop prononcé. Nous travaillons actuellement sur ce problème.

Conclusions.

Il paraît assez facile de tirer de ce travail des conclusions générales en ce qui concerne l'effet des correctifs semi-empiriques évoqués ici sur le moment dipolaire des hydrocarbures non alternants. Dans l'ensemble, ces correctifs paraissent souhaitables et comme le montre l'exemple de l'heptafulvène leur effet peut même parfois être assez notable ([18]). Il est, en revanche, beaucoup plus difficile d'en tirer des conclusions nettes en ce qui concerne le problème spectroscopique. En présence des résultats théoriques obtenus, il paraît indispensable d'obtenir une confirmation des résultats expérimentaux relatifs à l'heptafulvène.

Appendice. Structure et spectre d'absorption de l'ion tropylium.

En relation avec le problème du spectre d'absorption d'un cycle heptagonal conjugué, nous avons étudié aussi l'ion tropylium $(C_7H_7)^+$, récemment préparé ([19]). Bien que sa géométrie ne soit pas encore

connue, il est vraisemblable que le cycle est plan et régulier. Dans ces conditions, les fonctions d'onde sont imposées par la symétrie de la molécule. Avec ses six électrons π l'ion s'apparente en fait au benzène : comme dans cette dernière molécule, la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale libre sont doublement dégénérées.

Nous avons adopté dans les calculs 1,41 Å pour la longueur du côté de l'heptagone et — 2,3 eV pour la valeur de l'intégrale β correspondante (valeur légèrement inférieure à celle utilisée pour le benzène, — 2,4 eV correspondant à une distance de 1,39 Å). Dans ces conditions, le premier singulet de l'ion tropylium se place à 4,5 eV au-dessus de l'état fondamental. Cette valeur théorique est en excellent accord avec l'expérience : la plus longue bande d'absorption de l'ion tropylium se trouve à 2.750 Å.

Nous remercions MM. les Professeurs WIEMANN et VON DŒRING pour la communication des résultats spectroscopiques inédits relatifs au fulvène et à l'heptafulvène et MM. les Professeurs PARISER et KON pour la communication des mémoires en cours de publication.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ROOTHAAN C. C. J. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 69.
(2) BERTHIER G. — *J. de Chimie Physique*, 1953, **50**, 344.
(3) JULG A. — *J. de Chimie Physique*, 1955, **52**, 50.
(4) Pour une revue d'ensemble, voir PULLMAN B. et PULLMAN A. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*. Masson Ed., Paris, 1952, pp. 399-407.
(5) Pour un résumé récent, voir par exemple KUBO M., KURITA Y. et KIMURA M. — *Molecular structure and related problem, Monograph Series of the Research Institute of applied electricity*, nº 4. Hokkaido University. Sapporo Japon, 1954.
(6) Voir par exemple BERTHIER G. et PULLMAN B. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 448.
(7) Effectivement, on constate par exemple, que l'autopolarisabilité de la liaison semicyclique de l'heptafulvène est exceptionnellement élevée (BERTHIER G., PULLMAN B. et PONTIS J. — *J. de Chimie Physique*, 1952, 49, 367).
(8) Jusqu'ici, les valeurs expérimentales des transitions dans le fulvène ($N \rightarrow V_1 = 3,4$ eV, $N \rightarrow V_2 = 4,6$ eV) étaient en fait celles des dérivés alcoylés de cette molécule. Très récemment, le fulvène pur, sans aucun substituant, a été synthétisé par M. le Professeur WIEMANN et Mlle THIEC à l'Ecole Normale Supérieure de Paris (communication privée). Les valeurs de transitions précitées sont : 3,32 eV et 5,12 eV. respectivement. On constate, entre autres, que conformément à la prédiction de l'un de nous (PULLMAN B, MAYOT M. et BERTHIER G. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 257), la fixation des alcoyles sur le carbone extracyclique du fulvène donne naissance à un effet hypsochrome naturel.
(9) PARR R. G. et CRAWFORD B. L. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.
(10) ROOTHAAN C. C. J. et PARR R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1001.
(11) PARR R. G. et MULLIKEN R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(12) JULG A. — *J. de Chimie Physique*, 1955, **23**.
(13) TANAKA I. — *J. Chem. Soc. Japon*, 1954, **75**, 218, 320.
(14) BREGMANN E. D., FISCHER E., GINSBURG D., HIPSHBERG Y., LAVIE D., MAYOT M., PULLMAN A. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 684.
(15) PARISER R. et PARR R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466, 767.
PARISER R. — *Ibid.*, sous presse.
(16) GOEPPERT-MAYER M. et SKLAR A. L. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 45,
(17) INGA FISCHER-HJALMARS. — *Arkiv. for Fysik*, 1952, **5**, 377. paraît avoir la première tenu compte de ce phénomène dans son étude de l'aniline.
(18) M. le Professeur KON de l'Université de Tohoku au Japon, nous a informé personnellement qu'il avait également effectué des calculs self-consistents sur le fulvène, en tenant compte des correctifs de PARISER et PARR. Cet auteur a également été conduit à introduire une distinction entre les carbones primaires, secondaires et tertiaires. Il y parvient en soustrayant respectivement 1,0 eV, 1,5 eV et 2,0 eV des Lpp correspondants.
(19) VON DOERING W. et KNOX L. H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 320.

IMPORTANCE DE DIVERSES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DANS L'ACTION DES ULTRA-SONS

par A. DOGNON et Melle Y. SIMONOT

Manuscrit reçu le 28-4-55

SOMMAIRE

Dans le but d'éclaircir les causes de l'irrégularité souvent observée dans les actions chimiques ou lytiques des ultra-sons, les auteurs étudient systématiquement l'influence de diverses conditions expérimentales, notemment en ce qui concerne la disposition, la forme, la nature des vases d'expérience. Ils constatent l'importance de tous ces facteurs, dont les uns agissent sur l'énergie acoustique disponible, les autres sur le rendement de cette énergie én bulles actives de cavitation.

Il est connu que les résultats observés dans l'étude des actions chimiques ou biologiques des ultra-sons sont souvent peu reproductibles, non seulement quantitativement, mais aussi parfois qualitativement. Gênés depuis longtemps par cette particularité, nous avions déjà signalé, par exemple la nécessité qu'il y a, pour une étude de vitesse de réaction, à opérer sur des solutions saturées de gaz à la température même de l'expérience. Mais ceci n'est pas suffisant, et on arrive à la conclusion que les moindres circonstances expérimentales, telles que la forme, la dimension, la nature des parois du vase d'expérience etc... sont importantes. A la vérité, on pourrait s'astreindre à n'utiliser que le vase « idéal » décrit par exemple, par Giacomini, immergé dans la région homogène d'un champ d'ondes progressives, et dont les parois n'absorbent pas, étant très minces ou d'épaisseur λ/2. Ce dispositif n'est pas usuel, parce qu'il nécessite beaucoup d'énergie et est souvent d'un emploi peu commode. De toute façon, il est intéressant de savoir comment les choses se passent dans de tout autres circonstances expérimentales.

Il faut d'abord noter un point qui ne retient peut-être pas assez l'attention : les actions chimiques ou biologiques des ultra-sons sont généralement caractérisées par *l'existence d'un seuil.* Ce seuil peut être le seuil de cavitation (et nous avons surtout en vue la cavitation gazeuse), qui commande les effets chimiques ou cytolytiques, ou encore un seuil thermique, dans le cas d'un effet se produisant à partir d'une certaine température. En ce qui concerne la cavitation, il est intéressant de noter que ce seuil varie beaucoup avec la fréquence : très bas aux fréquences de quelques centaines de milliers de hertz, il devient très élevé aux fréquences de quelques millions.

L'existence d'un seuil implique cette conséquence qu'il est impossible de rapporter l'effet observé à l'énergie moyenne de la vibration. Une action qui ne se produit pas, ou se produit lentement, en faisceau homogène, deviendra possible, ou rapide, s'il existe des concentrations locales d'énergie. Il n'y a donc pas d'espoir d'obtenir une relation de proportionnalité entre l'effet observé et l'énergie utilisée, à moins, bien entendu, que l'énergie-seuil ne soit largement dépassée. Ce point est important si l'on compare les effets de diverses fréquences, puisque, suivant celles-ci, les énergies-seuil, aussi bien que les focalisations, peuvent changer considérablement.

Les résultats qui suivent ont été obtenus, sauf mention contraire, avec une fréquence de 960 KHz. On a utilisé comme test d'action, soit l'hémolyse de suspensions *très diluées* de globules rouges, réaction très sensible et facile à suivre photométriquement, soit l'oxydation de l'iodure de K ; on peut aussi observer simplement le seuil d'apparition des bulles gazeuses, ce qui donne pratiquement le même résultat. Les comparaisons énergétiques ont été faites soit en évaluant l'échauffement global du liquide vibrant (thermocouple nu), soit en utilisant un thermocouple picéiné, qui donne une mesure de l'énergie locale.

Un premier dispositif expérimental est celui représenté par la fig. 1. Le tube d'expérience, en acétate de cellulose a un diamètre d'environ 3 cm., et peut être placé soit en A, soit en B. Dans la position A, l'action hémolysante est intense (elle peut débuter pour quelques dixièmes de watts/cm² à l'émetteur). Dans la position B (ce qui réalise à peu près les conditions du vase idéal de Giacomini), elle reste nulle pour des intensités à l'émetteur dix fois plus grandes et même si, en substituant un miroir concave au miroir plan, on forme dans le

tube le foyer du faisceau. On peut supposer que la différence est due à l'existence, en A, d'ondes stationnaires qui n'existent pas en B. Si l'on utilise, dans cette dernière position, un tube de section rectangulaire, à la paroi postérieure duquel on accole un réflecteur gazeux ou métallique, on arrive à obtenir une légère hémolyse dans les conditions

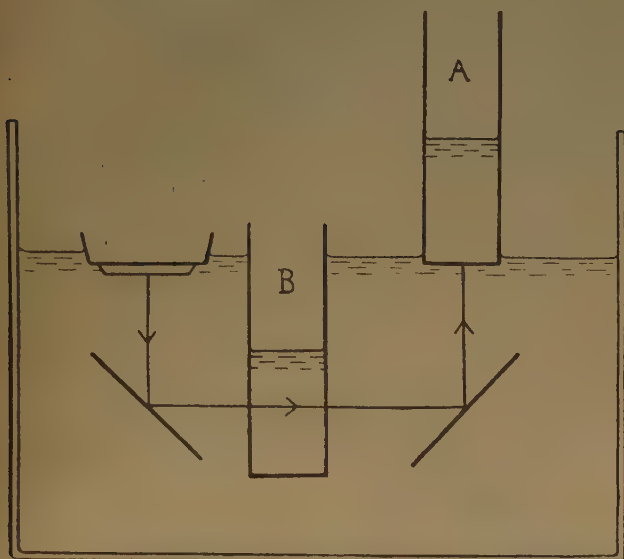


Fig. 1.

d'intensité maxima. La très grande différence qui subsiste peut être due à deux cause : 1° en B, l'environnement est liquide. Il n'y a donc pas de réflexion par les parois (en cellulose), sauf par la paroi postérieure dans le cas où on lui a adjoint un réflecteur. 2° en B, la face de sortie offre nécessairement une paroi solide. L'expérience montre que ces deux points sont importants.

1. Environnement.

En entourant d'un manchon d'eau important le tube placé en A, on diminue d'environ 50 % l'énergie globale dans ce tube. La mesure est faite au thermocouple nu, après vérification que, dans la durée de l'expérience (30 secondes), l'échauffement peut être considéré comme adiabatique. Il en résulte une variation de l'action hémolysante (et aussi de l'oxydation de IK) que l'on peut rendre aussi grande qu'on veut en rapprochant de l'énergie-seuil l'énergie utilisée. Dans notre expérience, on observait, par exemple un taux d'hémolyse en 1 minute passant de 10 % à 90 % suivant qu'il existait, ou non, l'enveloppe d'eau. Mais si la puissance utilisée ne dépasse pas le double de la puissance-seuil, le rapport des vitesses d'hémolyse devient infini.

L'effet défavorable de l'environnement d'eau s'explique aisément. Dans ce cas, en effet, on supprime la réflexion sur les parois, et la focalisation suivant l'axe du tube qui en résulte. Cette remarque peut expliquer certains résultats obtenus lors de l'application expérimentale d'ultra-sons à des animaux : certaines lésions faciles à obtenir sur des os superficiels ne sont plus observables sur des os profondément situés, alors même que l'affaiblissement de la vibration est compensée avec excès par l'accroissement de la puissance.

2. Face de sortie.

Lorsque le tube est placé en A, le faisceau rencontre une surface libre, ce qui n'est pas le cas dans la position B. Qu'advient-il lorsque nous remplaçons cette surface libre par celle d'un solide absorbant ou réflecteur ? Ceci, évidemment, ne répond guère à des conditions usuelles, mais pose des problèmes théoriques intéressants.

La substitution d'un interface solide-liquide à l'interface air liquide, a toujours pour résultat un considérable affaiblissement de l'action ultra-sonore, qui peut aller jusqu'au blocage complet de l'hémolyse ou de l'oxydation de IK pour une puissance aussi grande que 2 watts/cm². Les choses sont différentes suivant qu'on remplace la surface libre par la section d'un cylindre absorbant (paraffine ou, mieux, picéine) ou par celle d'un cylindre réflecteur. Dans le premier cas, on observe un curieux aspect de liquide « gélifié », sans aucun mouvement de convection, les quelques bulles qui peuvent être présentes restant absolument immobiles. Dans le second, on observe un système d'ondes stationnaires rendu bien visible par la concentration des globules rouges aux nœuds de pression, où ils restent inaltérés. Mais, la cavitation étant également bloquée, il en résulte que l'effet d'oxydation ne s'observe pas davantage dans ces conditions.

Les mesures pratiquées au couple picéiné montrent que, avec le piston absorbant, l'énergie dans le liquide vibrant est environ moitié de celle qui existe dans les conditions de réflexion pratiquement totale que réalise une surface d'air, d'acier, ou de dural. Cette diminution n'est de loin pas suffisante pour expliquer la diminution très importante des actions, qui ne se produisent pas encore pour une puissance dix fois supérieure au seuil. Une tentative d'explication (non appuyée pour l'instant sur des mesures)

doit remarquer d'une part qu'il s'agit ici d'ondes progressives, et d'autre part qu'il ne peut y avoir dans ce cas de focalisation par réflexion.

Le rôle empêchant d'un réflecteur solide plan peut faire intervenir l'absence de focalisation qui résulte de la substitution d'une surface plane rigide à une surface libre facilement déformable (par la pression de radiation). Nous croyons plus volontiers qu'il intéresse le mécanisme même de la formation des bulles gazeuses nécessaires aux actions dispersantes comme aux actions chimiques. Les ruptures du liquide qui constituent l'amorce des bulles, se produisent dans les plans ventraux de pression. Il faut ensuite que les cavités ainsi créées se remplissent de gaz diffusant des régions voisines, jusqu'à ce compression. Une surface libre au contraire, toujours déformée par la pression de radiation, peut assurer un déplacement relatif suffisant des plans stationnaires par rapport au liquide, puisqu'il suffit d'un déplacement de l'ordre de $\lambda/4$, soit environ 0,4 mm. dans le cas qui nous occupe.

Pour vérifier cette hypothèse, les « pistons » absorbants ou réflecteurs ont été montés sur un vibreur alimenté par le secteur alternatif. Dans ces conditions, l'effet bloquant du piston *réflecteur* disparaît d'une manière pratiquement complète. Par contre, aucune modification n'est constatée dans l'effet du piston *absorbant*. Ce résultat nous paraît apporter un appui sérieux en faveur de notre manière de voir.

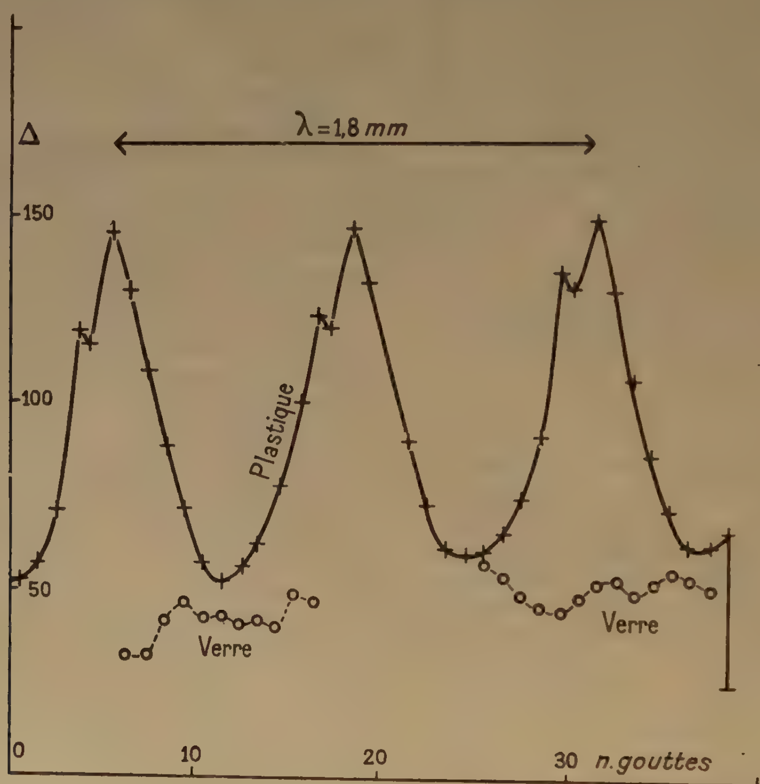


Fig. 2. — Variation de l'énergie en fonction de la hauteur du liquide (nombre de gouttes ajoutées) dans un tube de plastique et de verre. V = 960 KHZ.

qu'elles atteignent le diamètre de résonance, où elles pulsent synchroniquement, condition qui paraît nécessaire à leur efficacité. Si le plan générateur se trouve dans une position parfaitement fixe par rapport au liquide, on peut supposer que la diffusion ne peut assurer la « nourriture » de la bulle jusqu'au diamètre critique, la faible quantité de gaz introduite étant expulsée lors de la phase de

Il faut noter que cet « effet piston » n'est facile à observer que dans les tubes d'acétate de cellulose qui seuls ont été envisagés jusqu'ici, de même que, vraisemblablement, dans tout tube dont les parois ont une impédance acoustique voisine de celle de l'eau. L'effet est plus irrégulier dans le cas de tubes de verre, et la raison en apparaîtra plus loin.

Hauteur du liquide.

Le liquide à étudier étant contenu dans un tube de matière plastique d'environ 3 cm de diamètre placé directement au dessus de l'émetteur, on place dans son axe un thermocouple picéiné capable de mesurer de façon continue une puissance de quelques centièmes de watt/cm². Si l'on ajoute lentement des gouttes de liquide, on peut suivre sur le galvanomètre des variations périodiques très amples qui traduisent un effet interférométrique, la surface libre formant réflecteur parfait. Un maximum apparaît chaque fois que la hauteur du liquide est un nombre entier de $\lambda/2$, comme le montre la fig. 2. Ayant réalisé la condition d'un minimum, ou d'un maximum, on peut ensuite pousser l'énergie de manière à dépasser légèrement le seuil de l'action (hémolysante p. ex.). On vérifie que celle ci varie sensiblement comme l'énergie elle même. (La variation est d'environ 50 % dans nos expériences). Ainsi, une différence de hauteur de $\lambda/4$, soit environ 0,4 mm produit la même variation de l'action ultrasonore que si l'énergie avait doublé ou diminué de moitié suivant le cas envisagé. Ce phénomène ne serait évidemment pas observable avec une énergie suffisante pour déformer la surface par suite de la pression de radiation. Nous n'avons également pu, tout d'abord, faire les mêmes constatations avec une fréquence de 576.000 Hz. Mais dans ce cas, le seuil de cavitation étant extrêmement bas, il n'est pas possible d'éviter la présence de bulles, et nous avons supposé qu'il en provenait un effet perturbateur. On peut bloquer la cavitation de la manière la plus commode, comme nous l'avons montré, en utilisant comme milieu transmetteur une suspension de concentration convenable (par exemple levures à 5 ou 6 %). Dans ces conditions, l'effet apparaît mais moins marqué et la courbe présente de multiples accidents traduisant de nombreuses réflexions (fig. 3).

Avec la fréquence 960 KHz, pour laquelle l'effet interférométrique est très net dans le tube en plastique, il disparaît pratiquement dans un tube de verre à fond rond, comme on le voit sur la fig. 2. On n'observe alors, en ajoutant les gouttes, que des variations faibles et irrégulières. Jointe aux suivantes, cette remarque conduit à considérer le tube de verre à fond rond, surtout lorsque seul le pôle inférieur est en contact avec le bain vibrant, comme un dispositif privilégié quant à l'efficacité. En effet, bien que la paroi des tubes employés, épaisse d'environ 2 mm, réfléchisse environ 70 % de l'énergie incidente, on constate toujours que, à énergie incidente égale, les actions sont, à l'intérieur d'un tel tube, nettement plus importantes qu'avec les tubes de plastique, dont la réflexion et l'absorp-

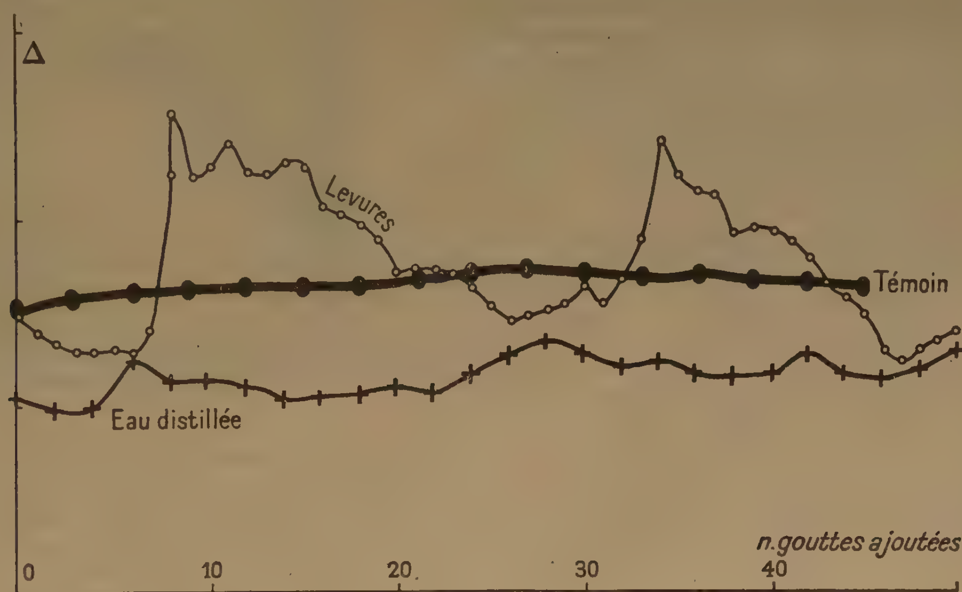


Fig. 3. — Variation de l'énergie en fonction de la hauteur du liquide dans un tube de plastique pour N = 576 KHZ. La courbe témoin montre les fluctuations de l'énergie (à niveau constant) pendant le même temps.

tion (pour les épaisseurs employées) sont peu importantes, et aussi qu'avec des tubes de verre similaires, mais à fond plat. De même, si, une certaine énergie étant repérée dans le bain vibrant sur l'axe du faisceau, en l'absence du tube, on introduit ensuite celui-ci de manière à ce que le thermocouple, soit maintenant situé à l'intérieur du tube, et dans son axe, sans avoir changé de position, l'énergie n'est pas diminuée, et peut même être augmentée, malgré l'importante perte par réflexion ainsi introduite.

Un tel résultat ne peut s'expliquer que par un régime particulier de vibration du vase, dont les parois doivent vibrer secondairement. Effectivement, lorsqu'un tel tube contient une suspension, vibrant dans des conditions où la cavitation n'ait pas lieu, on peut voir les particules s'accumuler en une colonne axiale, ce qui ne se produit jamais avec des tubes en matière plastique, ou même des tubes de verre à fond plat. Cette participation des parois se manifeste encore plus nettement dans une remarque antérieure : nous avons fréquemment utilisé un récipient du genre représenté par la fig. 4 *a*, tube de verre soudé sur un pied de verre, Il est



Fig. 4. — Importance de la vibration des parois : le dispositif de droite permet une action intense, impossible à obtenir avec celui de gauche (le pied conducteur est raccordé à la paroi par un joint de caoutchouc)

facile d'observer dans un tel tube, dont le pied entre en contact avec le bain vibrant, des effets intenses (par exemple l'hémolyse). Ceci est tout à fait impossible avec un tube constitué comme le montre la fig. 4 *b*, c'est à dire lorsque le pied n'est pas soudé, mais séparé des parois par un anneau de caoutchouc.

Il résulte de ces diverses observations qu'un vase de verre à fond rond jouit de propriétés particulièrement favorables à l'obtention d'effets importants. La vibration s'y propage en grande partie radialement, et, si le fond seul est en contact avec le bain vibrant, la quasi totalité de l'énergie qui pénètre est finalement absorbée comme dans une sphère d'intégration. On voit aussi qu'il n'est certainement pas correct de chercher à faire dans un tel tube une mesure énergétique par un procédé qui suppose un faisceau dirigé.

Rôle des absorbants.

Si le liquide en expérience est contenu dans un vase de verre du type tube à essai dont le fond touche le bain vibrant, on remarque que l'introduction

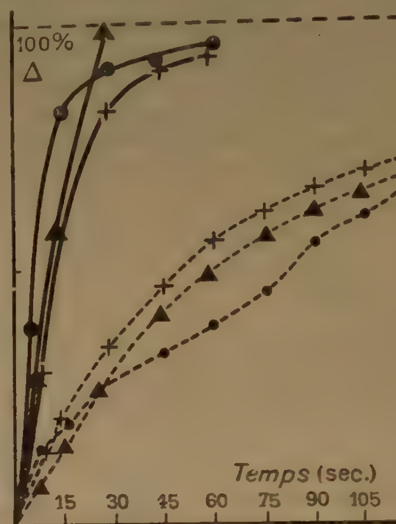


Fig. 5. — Hémolyse en fonction du temps dans un tube de verre (traits pleins) et dans le même tube intérieurement garni d'une chemise d'acétate de cellulose (traits pointillés).

d'un matériel absorbant, même de volume réduit, (agitateur en matière plastique, thermomètre à très petit réservoir picéiné etc...) entraîne une diminution notable de l'efficacité de la vibration. Ceci peut se comprendre si l'on traite le problème du corps absorbant introduit dans le tube comme on traiterait, pour le rayonnement visible celui d'un corps introduit dans une sphère d'intégration ; le calcul n'est pas possible dans l'ignorance où nous sommes des données précises du problème, mais, le coefficient d'absorption des diverses matières considérées étant énormément plus élevé que celui de l'eau, si l'on admet que le partage massique d'énergie se fait proportionnellement à ce coefficient, on voit qu'il suffit d'une très petite quantité de matière absorbante pour diminuer fortement l'énergie disponible dans le liquide.

Nous avons cherché à augmenter cet effet en revêtant intérieurement la paroi latérale du tube de verre d'une chemise d'acétate de cellulose de

0,25 mm d'épaisseur. Dans ces conditions, l'énergie dans le liquide diminue de 80 %. La vitesse d'hémolylyse suivie photométriquement, baisse comme le montre la fig. 5. En l'absence de chemise cellulosique, le taux d'hémolyse en 15 secondes par exemple est voisin de 100 %, tandis qu'il est seulement d'environ 30 % avec le revêtement absorbant. Parallèlement, la mesure de l'énergie, faite au thermocouple picéiné, montre une diminution de 80 % dans l'axe du tube.

A titre de contrôle et de vérification des particularités qui viennent d'être énoncées, on peut constituer des combinaisons de récipients où l'on obtiendra des effets différents, qui ne pourraient être prévus sans la connaissance de ce qui précède. La fig. 6 représente deux de ces combinaisons. A gauche, un tube de plastique contient une suspension d'hématies

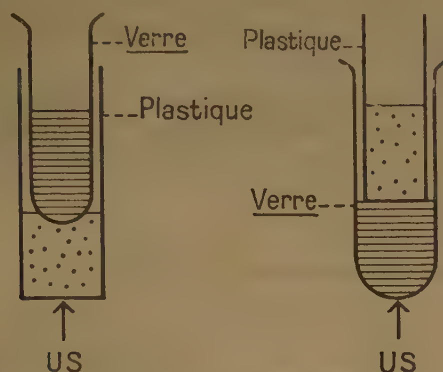


Fig. 6. — A énergie égale on peut faire varier à volonté l'action hémolysante suivant la disposition expérimentale.

dans laquelle plonge le fond d'un tube de verre à fond rond contenant une suspension identique. L'hémolyse s'observe dans le tube supérieur, non dans l'inférieur. Ce paradoxe apparent s'explique simplement, à la fois par l' « effet piston » dû au fond réflecteur du tube de verre, qui bloque l'hémolyse dans la partie inférieure, et par les propriétés particulièrement favorables de ce même tube de verre quant à la suspension qu'il contient. La disposition est inverse dans le dispositif de droite, ainsi que le résultat : l'hémolyse a lieu à la partie inférieure, parce que les propriétés du tube de verre sont plus favorables que celles du tube de plastique, et que l' « effet piston » reste négligeable, le fond du tube de plastique n'étant que faiblement réflecteur ou absorbant.

Les différents facteurs que nous avons étudiés dans ce qui précède sont d'importance différente. Certains sont, quantitativement d'importance restreinte et n'affecteront pas sensiblement un résultat expérimental si l'énergie est suffisante. Que la vitesse d'une réaction puisse changer lorsque la hauteur du liquide varie de $\lambda/4$, cela reste généralement sans intérêt pratique, puisque avec une énergie ultrasonore quelque peu importante, la position de la surface ne peut être définie avec cette précision. De même, les propriétés défavorables d'une paroi de plastique pourront souvent être compensées par un accroissement de la puissance acoustique. Mais cela peut être important chaque fois que l'on a affaire à une action au voisinage du seuil, ce qui ne signifie pas nécessairement que l'énergie soit faible ; pour lyser des bactéries, par exemple, il faut toujours des puissances élevées, et une faible différence dans l'efficacité pourrait suffire à supprimer toute action.

Quantitativement, ce que nous avons appelé l' « effet piston » c'est-à-dire l'effet bloquant d'un cylindre absorbant ou réfléchissant, est, par contre, très important. Il serait sans doute exceptionnel que des circonstances expérimentales usuelles puissent le rencontrer, mais nous croyons ce phénomène intéressant pour la connaissance du mécanisme des actions ultra-sonores.

LES SPECTRES D'ÉMISSION DE L'EAU ET DE L'EAU LOURDE

par SYDNEY LEACH
(Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e)

Manuscrit reçu le 20-4-55

SOMMAIRE

Les spectres d'émission de H_2O, D_2O et HDO à l'état gazeux ont été étudiés. Plusieurs hypothèses sur l'origine des bandes observées dans le visible sont discutées. Une valeur de l'affinité électronique de l'oxygène atomique, A(O), a été calculée sur la base de l'hypothèse d'une transition $^1\Sigma$-$^1\Sigma$ de l'ion négatif OH^-. On montre que cette hypothèse est très sujette à caution puisque la valeur de A(O) est incompatible avec certains résultats expérimentaux, notamment ceux concernant les chocs électroniques dans les molécules O_2, CO et NO. Aucune des hypothèses émises jusqu'à présent sur l'émetteur des spectres observés n'est satisfaisante.

A. Introduction.

En 1943, SCHÜLER et WOELDIKE (1), en employant un tube à décharge d'un type nouveau, ont pu observer un spectre d'émission de l'eau dans le visible. Les six bandes qui forment ce spectre sont situées entre 4.216 et 5.528 Å : elles possèdent une structure de rotation simple et très ouverte que SCHÜLER et WOELDIKE n'ont pas pu analyser à l'époque. L'analyse de vibration qu'ils ont pu faire semblait indiquer que l'émetteur était une molécule triatomique : ils ont admis que c'était la molécule H_2O.

L'analyse de SCHÜLER et WOELDIKE nous a paru très sujette à caution car elle n'était pas conforme aux règles de sélection. C'est pourquoi nous avons repris ce problème en 1948 en étudiant les spectres d'émission des molécules isotopiques H_2O et D_2O (2). Nos résultats nous ont amenés à étudier ultérieurement l'émission de la molécule HDO.

En 1949, SCHÜLER et REINEBECK ont également publié un travail sur H_2O, D_2O et HDO. Ils ont fait une analyse des spectres observés et ont attribué l'émission à l'un des radicaux ou ions OH, OH^+, OH^- (OD, OD^+, OD^-).

Depuis que nous avons exposé l'état de la question en 1953 (*), deux nouveaux travaux ont été publiés, l'un par Mlle S. BENOIST (3) qui attribue l'émission au radical neutre OH(OD), l'autre par SCHÜLER, REINEBECK et MICHEL (4) qui proposent l'hypothèse d'un émetteur OH^-(OD^-).

Dans le présent article, nous allons présenter brièvement nos résultats personnels et discuter les diverses hypothèses qui ont été émises sur l'origine de l'émission visible de l'eau.

B. Partie expérimentale.

Pour l'obtention des spectres d'émission, nous avons employé un tube à décharge du type SCHÜLER (5, 6). Les conditions expérimentales étaient les suivantes : tension aux bornes : 4.400 volts, intensité du courant : 5 mA, pression entre 1 et 5 mm Hg, temps de pose : jusqu'à 96 heures.

Nous avons utilisé pour l'ultra-violet : un spectrographe FÉRY, ouvert à $f/25$ dont la dispersion est de 16,2 Å/mm vers 3.300 Å ; pour le visible : un spectrographe HUET du type BOUTY-COJAN à deux prismes, ouvert à $f/5$ dont la dispersion est de 19,3 Å/mm vers 4.500 Å. Les raies spectrales ont été mesurées avec une précision de $\pm$ 1 cm^{-1}. Pour le détail des expériences, voir les références (2) et (6).

C. Résultats.

Les spectres visibles sont relativement faibles : pour leur observation, il faut des temps de pose assez longs (4-96 heures).

(*) Les sections A, B, C, D et E de cet article sont une partie de thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris, le 20 juin 1953.

Les résultats pour l'eau sont en bon accord avec ceux de SCHÜLER et WOELDIKE [1]. Le spectre de l'eau lourde est situé entre 4.242 et 5.513 Å et comporte huit bandes dégradées vers le rouge [2]. La structure de rotation de ces bandes est très ouverte et simple. Le spectre de HDO ne comporte que des bandes déjà trouvée dans les cas de H_2O et D_2O. Nous avons également trouvé dans l'U.V. des bandes de la transition $^2\Sigma$ — $^2\Pi_i$ des radicaux OH ou OD.

D. Discussion des résultats.

La simplicité de la structure de rotation des bandes visibles suggère qu'il s'agit d'une transition Σ—Σ. Toutefois, il est possible que cette transition soit partiellement interdite (comme l'indique la faible intensité du spectre) et que toutes les branches de rotation n'apparaissent pas. En ce qui concerne la multiplicité des états électroniques, il semble que ceux-ci sont des singulets, car même pour les niveaux de rotation élevés, il n'y a ni dédoublement, ni même élargissement des raies (*).

L'absence de spectre caractéristique de HDO nous a fait écarter notre première hypothèse [2] que l'émission serait due à la molécule d'eau et à ses isotopes.

Etant donnée la structure de rotation très ouverte, il ne restait comme émetteurs possibles que les molécules diatomiques neutres ou chargées OH, OH^+, OH^-, OD, OD^+, OD^-.

Comme nous l'avons déjà dit, la structure de rotation semble indiquer que les états électroniques impliqués dans la transition sont des singulets. Or, la configuration électronique des radicaux neutres OH, OD exclut les états singulets. Par contre, les structures électroniques des ions OH^+, OH^-, OD^+, OD^- sont telles que des états singulets sont possibles.

Examinons d'abord l'hypothèse que l'émission visible de l'eau soit due à des ions positifs. Dans ce cas, on devrait observer, dans la région 3.300-3.900 Å, la transition connue $^3\Pi$—$^3\Sigma$ de OH^+ ou OD^+, en même temps et avec une intensité plus grande qu'une transition entre états singulets. Or, la transition $^3\Pi$—$^3\Sigma$ n'apparaît pas dans nos expériences. Les ions positifs OH^+, OD^+ ne peuvent donc être les émetteurs des bandes observées.

Il ne semble pas impossible *a priori* qu'il s'agisse des ions négatifs OH^-, OD^- mais ceux-ci sont probablement très instables à l'état gazeux. Faute de preuves concluantes, une telle attribution serait hasardeuse dans l'état actuel de nos connaissances de ces spectres. Nous discuterons cette question plus loin en détail.

Une dernière hypothèse serait que l'émission observée consiste en des bandes de vibrations-rotation du radical OH hautement excité. La position et la structure des bandes observées ne sont pas en accord avec cette hypothèse.

E. L'analyse de Schüler et Reinebeck.

Peu après notre première publication, SCHÜLER et REINEBECK [7] ont publié une étude sur les spectres de D_2O et de HDO. Leurs résultats sont en général en bon accord avec les nôtres. Comme nous, ils n'ont trouvé aucun spectre spécifique de HDO.

SCHÜLER et REINEBECK ont proposé alors d'attribuer les spectres aux molécules diatomiques OH, OD ou à leurs ions OH^+, OH^- ou OD^+, OD^-.

En outre des objections faites plus haut, cette interprétation appelle les remarques suivantes :

a) Les fréquences de vibration qui résultent de l'analyse de SCHÜLER et REINEBECK sont :

observé dans H_2O $\omega''_0 = 1.919\ cm^{-1}$ $\omega'_0 = 660\ cm^{-1}$

observé dans D_2O $\omega''_0 = 1.426\ cm^{-1}$ $\omega'_0 = 546\ cm^{-1}$

Or, ces valeurs sont très inférieures à celles qui correspondent par exemple aux états fondamentaux des radicaux et ions OH et OD :

OH ($\omega_e = 3.735\ cm^{-1}$) ; OH^+ ($\omega_0 = 2.955\ cm^{-1}$) [8] ; OH^- ($\omega_e \geqslant 3.840\ cm^{-1}$) [9, 10]

OD ($\omega_e = 2.721\ cm^{-1}$) ; OD^+ ($\omega_0 \sim 2.080\ cm^{-1}$) [8] ; OD^- ($\omega_e \geqslant 2.800\ cm^{-1}$) [9, 10]

b) La différence entre les bandes (o, o) de ce « système OH-OD », c'est-à-dire $\nu_{0,0}$ (OH) — $\nu_{0,0}$ (OD), est positive, sa valeur étant + 39 cm^{-1}.

Or, les fréquences de vibration observées étant beaucoup plus grandes à l'état l'inférieur qu'à l'état supérieur, la valeur de $\nu_{0,0}$ (OH) — $\nu_{0,0}$ (OD) doit être négative (différence des énergies de vibration dans les états quantiques $v = 0$).

c) La différence entre les origines électroniques des « systèmes OH et OD », ν_e (OH) — ν_e (OD) est de l'ordre de + 400 cm^{-1}. Cette valeur est beaucoup plus grande que ce que peut donner un déplacement isotopique électronique, soit quelques cm^{-1} au maximum.

L'analyse de SCHÜLER et REINEBECK ne nous paraît donc pas pouvoir être maintenue.

(*) On ne peut objecter que notre dispersion était insuffisante. En effet, les valeurs de B' et B'' sont très différentes ($B' \sim \frac{1}{2}B''$, voir plus loin). Il est donc raisonnable de penser que la différence des constantes de spin γ'-γ'' est suffisamment grande pour que le dédoublement soit observable même avec la dispersion utilisée.

Nous allons maintenant discuter successivement les travaux qui ont paru depuis 1953 sur le spectre d'émission de l'eau.

F. Hypothèse d'une transition $^2\Sigma$ — $^2\Sigma$ de OH.

Dans une étude récente (3), Mlle S. Benoist a observé et analysé les bandes du spectre d'émission de H_2O dans le visible. Elle suggère que ce spectre est dû à une transition $C^2\Sigma$—$B^2\Sigma$ du radical OH neutre. Mais son analyse de vibration est essentiellement la même que celle de Schüler et Reinebeck et se heurte donc aux mêmes objections.

Toutefois, Mlle Benoist a avancé de nouveaux arguments en faveur de l'attribution du spectre au radical OH. Elle a calculé les énergies de dissociation $D_0(C)$ et $D_0(B)$ des états C et B par extrapolation linéaire (du type Birge-Sponer) des niveaux de vibration de chaque état. Trouvant que la différence ΔE entre les énergies absolues des limites de dissociation des états C et B correspond à l'énergie de la raie atomique ^1D — ^1S de l'atome d'oxygène, elle en conclut que l'état C se dissocie en atomes $O(^1S)$ + $H(^2S)$ et l'état B en atomes $O(^1D)$ + $H(^2S)$.

On peut opposer à cet argument les objections suivantes :

1. Il résulte de l'analyse de Mlle Benoist que les états électroniques C et B sont peu stables ; les valeurs données de leurs constantes de vibration sont douteuses. D'autre part, il existe des incertitudes provenant de l'extrapolation même (*). Les conclusions que l'on peut tirer d'une coïncidence entre les valeurs de ΔE et de l'énergie $O(^1D)$-$O(^1S)$ sont donc très sujettes à caution.

2. D'après les règles de Wigner et Witner (8), on ne peut former qu'un seul état $^2\Sigma^+$ à partir des atomes $O(^1D)$ + $H(^2S)$. Cet état a déjà été identifié comme l'état supérieur $A^2\Sigma^+$ de la transition bien connue de OH, $A^2\Sigma$ — $X^2\Pi_i$. Les caractéristiques de cet état (8) ne correspondent nullement à celles de l'état électronique B obtenues par Mlle Benoist (tableau I).

Dans le tableau I, B_e et α_e sont des constantes de rotation ; ω_e et $\omega_e x_e$ sont des constantes de vibration ; T_e est l'énergie de l'état électronique par rapport à l'état fondamental $^2\Pi_i$ de OH.

(*) Une extrapolation du type Birge-Sponer donne une valeur de l'énergie de dissociation D_0 qui, *déjà pour l'état fondamental*, est habituellement de l'ordre de 10 à 20 % plus grande que la valeur réelle, l'écart pouvant atteindre 40 ou 50 % dans certains cas (11). Des interactions entre états électroniques peuvent faire apparaître, dans le cas d'un état excité, un maximum important dans la courbe de potentiel réelle : l'écart entre la valeur réelle de D_0 et celle que l'on trouve par extrapolation linéaire pourrait alors être encore plus important qu'à l'état fondamental.

Tableau I

Caractéristiques spectroscopiques des états A et B

	B_e(cm^{-1})	α_e(cm^{-1})	ω_e(cm^{-1})	$\omega_e x_e$(cm^{-1})	T_e(cm^{-1})
$B(^2\Sigma$?)...	13,2	1,5	2149	101	44870
$A\ ^2\Sigma$.....	17,355	0,807	3180,5	94,93	32682,5

3. S'il s'agit d'une transition entre états doublets $^2\Sigma$—$^2\Sigma$, on devrait observer un dédoublement de raies, ou tout au moins, un élargissement de celles-ci pour des valeurs élevées du nombre quantique de rotation K (*). Comme nous l'avons déjà dit, on n'observe ni dédoublement, ni même élargissement pour les niveaux de rotation élevés.

Il nous semble donc difficile d'admettre l'hypothèse de Mlle S. Benoist (**).

G. Hypothèse d'une transition $^1\Sigma$ — $^1\Sigma$ de l'ion négatif OH^-.

Schüler, Reinebeck et Michel (4) ont récemment publié un article sur l'émission visible de l'eau. Ils ont été amenés à attribuer le spectre à une transition $^1\Sigma$—$^1\Sigma$ de l'ion négatif OH^- dont l'état inférieur serait l'état fondamental.

Dans cette publication (4), Schüler, Reinebeck et Michel ont d'abord discuté l'analyse de vibration proposée par Schüler et Reinebeck en 1949 (7). Leurs critiques sont tout à fait semblables à celles que nous avons faites dans la section E et que nous avons exposées ailleurs (12).

Pour éviter les inconvénients de cette analyse, Schüler, Reinebeck et Michel la modifient en supposant simplement que l'on ignore les valeurs absolues des nombres quantiques de vibration v', v''.

En attribuant le spectre à une transition $^1\Sigma$—$^1\Sigma$ de l'ion négatif, Schüler, Reinebeck et Michel ne précisent pas explicitement s'il s'agit de transition $^1\Sigma^+$—$^1\Sigma^+$ ou $^1\Sigma^-$—$^1\Sigma^-$, transitions dont les structures de rotation sont identiques. Toutefois, le fait qu'ils considèrent que l'état inférieur est l'état fondamental nous permet de dire que la transition serait du type $^1\Sigma^+$—$^1\Sigma^+$ car la configuration électronique de l'ion OH^- est $K(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4$ et l'état fondamental est alors un état $^1\Sigma^+$.

(*) Voir note en bas de page 493.

(**) [*Note ajoutée à l'épreuve.* Dans une communication privée, M. L. Herman me signale un travail de Mlle S. Benoist à paraître aux *Annales de Physique*, 1955]

Une telle transition n'est possible, en premier lieu, que si l'existence de deux états stables $^1\Sigma^+$ de OH^- est en accord avec la structure électronique de cet ion. Nous venons de voir qu'il existe sûrement un état fondamental $^1\Sigma^+$, il faut maintenant examiner s'il peut exister pour l'ion OH^- un état excité $^1\Sigma^+$ stable et *d'énergie convenable.*

Connaissant les produits de dissociation possibles de OH^-, on peut à l'aide des règles de Wigner et Witner (8) caractériser les divers états électroniques de cet ion moléculaire.

Dans sa configuration électronique la plus basse, l'ion OH^- ne peut se dissocier qu'en atomes $O^-(^2P_u) + H(^2S)$. L'état ^2P_u de O^- est l'unique état atomique que donne la configuration électronique la plus basse de cet ion atomique : $1s^2\ 2s^2 2p^5$; c'est donc son état fondamental.

Il faut voir maintenant si un état excité stable $^1\Sigma^+$ de OH^- peut être formé par une association particulière des atomes ou ions d'oxygène et d'hydrogène.

Deux cas sont à envisager : $OH^{-*} \rightarrow O^{-*} + H$ et $OH^{-*} \rightarrow O^* + H^-$. Nous allons les considérer séparément.

a) *$OH^{-*} \rightarrow O^{-*} + H$.*

L'état excité de OH^- peut se dissocier en $O^{-*} + H$. L'existence d'un état excité stable de l'ion O^- à environ 2 eV au-dessus de l'état fondamental $O^-(^2P_u)$ a été postulée à la suite d'expériences sur les chocs des électrons avec la molécule O_2 (13, 14, 15) (*). Des expériences analogues pour CO et NO peuvent être interprétées en invoquant ce même état excité stable (14, 15). Toutefois, certains résultats théoriques (16) et expérimentaux (17, 18) rendent douteuse l'existence de O^{-*} stable. Bien qu'il nous semble que l'existence d'un état stable O^{-*} soit très sujette à caution, nous allons examiner néanmoins si l'on peut former un état excité $OH^-(^1\Sigma^+)$ par combinaison $O^{-*} + H$.

L'état excité de O^- doit correspondre à la configuration électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s$ (16). Cette configuration peut donner les états atomiques ^4P_g, ^2D_g, ^2P_g, ^2S_g. Bates et Massey (16) ont démontré que les états ^2S_g et ^2D_g de O^- sont instables, car du point de vue énergétique, ils se trouvent au-dessus de la limite « d'ionisation » de l'ion O^- (égale à l'affinité électronique de O). On doit donc avoir auto-ionisation suivant le processus :

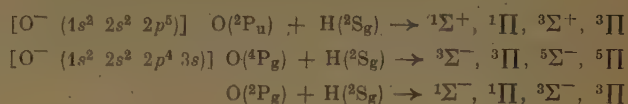


$$O^-\ (^2S,\ ^2D) \rightarrow O(^3P) + e^-$$

(*) Pour une étude théorique (semi-empirique), voir la référence (29).

Donc les termes ^2P_g et ^4P_g de O^- sont seuls à considérer, l'énergie de l'état $O^-(^4P_g)$ étant certainement inférieure à celle de l'état $O^-(^2P_g)$.

D'après les règles de Wigner et Witner, on peut former les états moléculaires suivants par la combinaison de $H(^2S_g)$ et de O^- dans ses divers états stables :



$$[O^-\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^5)]\quad O(^2P_u) + H(^2S_g) \rightarrow {}^1\Sigma^+,\ {}^1\Pi,\ {}^3\Sigma^+,\ {}^3\Pi$$
$$[O^-\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s)]\quad O(^4P_g) + H(^2S_g) \rightarrow {}^3\Sigma^-,\ {}^3\Pi,\ {}^5\Sigma^-,\ {}^5\Pi$$
$$O(^2P_g) + H(^2S_g) \rightarrow {}^1\Sigma^-,\ {}^1\Pi,\ {}^3\Sigma^-,\ {}^3\Pi$$

On voit qu'il n'existe qu'un seul état $^1\Sigma^+$ et un seul état $^1\Sigma^-$. Une transition $^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$ est donc impossible pour OH^-, et de même une transition $^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-$ qui aurait, par ailleurs, la même structure de rotation qu'une transition $^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$.

Cherchons maintenant les autres transitions entre les divers états de OH^- qui pourraient donner une structure de rotation semblable à celle d'une transition $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$. Parmi celles qui sont possibles, seules les transitions $^1\Pi - {}^1\Pi$ et $^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-$ sont de ce type. Une transition $^1\Pi - {}^1\Pi$ comporte non seulement des branches P et R (caractéristiques d'une transition $\Sigma - \Sigma$), mais aussi une branche Q dont l'intensité décroît très rapidement quand le nombre quantique de rotation J augmente (8), beaucoup plus rapidement que ne décroît l'intensité des branches P et R. Comme les origines et les têtes de bandes du spectre en question ne sont pas résolues avec toute la précision souhaitable, celui-ci peut, au moins superficiellement, ressembler à celui d'une transition $^1\Sigma - {}^1\Sigma$. Mais pour une transition $^1\Pi - {}^1\Pi$, il y a pour chaque niveau un dédoublement Λ qui est une fonction *quadratique* de J : on devrait donc observer un dédoublement des raies ou du moins un élargissement aux valeurs élevées de J, phénomènes que l'on n'observe pas.

De même, une transition $^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-$ peut ressembler à une transition $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ à dispersion spectrale faible, mais nous n'avons pas observé les trois composantes de chaque branche P_1, P_2, P_3 ; R_1, R_2, R_3 qui devraient apparaître pour des valeurs élevées du nombre quantique de rotation K (*).

Il apparaît donc que l'hypothèse selon laquelle les produits de dissociation de l'état excité OH^{-*} seraient O^{-*} et H ne peut pas rendre compte de l'observation d'une transition du type $^1\Sigma - {}^1\Sigma$.

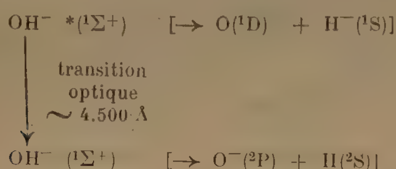
(*) Nous pensons que les facteurs responsables du dédoublement Λ (dans le cas de la transition $^1\Pi - {}^1\Pi$) et du dédoublement de spin (dans le cas de la transition $^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-$) seront tels que l'on observerait les composantes en question avec la dispersion de nos spectrographes (voir note en bas de page 493).

b) *$OH^{-*} \rightarrow H^-(^1S) + O(^1D)$.*

SCHÜLER a suggéré (communication privée) (**) que la dissociation de l'état OH^- * pourrait se faire en $H^-(^1S) + O(^1D)$. La combinaison de $H^-(^1S_g) + O(^1D_g)$ donne lieu à des états $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ et $^1\Delta$ (***). Un état excité $^1\Sigma^+$ peut donc exister et il faut voir maintenant si l'émission observée peut être due à une transition entre cet état excité $^1\Sigma^+$ et l'état fondamental $^1\Sigma^+$, en particulier si l'état excité $^1\Sigma^+$ est à un niveau tel que la transition soit observée dans les environs de 4.500 Å.

Pour élucider cette question, nous supposerons d'abord que les différences entre les énergies absolues des niveaux de vibration de cet *état excité* $^1\Sigma^+$ et de ceux de l'état fondamental sont telles que l'on observe effectivement le spectre dans la région 4.500 Å. Nous allons examiner les conséquences de cette hypothèse afin de voir si elle peut tenir.

Considérons les énergies mises en jeu dans la transition :



L'analyse de SCHÜLER, REINEBECK et MICHEL conduit alors à la valeur 0,95 eV > A(O) > 0,65 eV pour l'affinité électronique de l'atome de l'oxygène A(O), dont la valeur généralement admise est 2,33 ± 0,03 eV. SCHÜLER, REINEBECK et MICHEL reconnaissent qu'il y a là, pour leur hypothèse, une grande difficulté. C'est pourquoi nous avons examiné de plus près les méthodes de détermination de l'affinité électronique de l'oxygène afin de voir dans quelle mesure la valeur de 2,33 eV est définitive.

H. Affinité électronique de l'oxygène.

Trois méthodes ont été employées :

a) calcul semi-empirique ;

b) thermodynamique ;

c) spectrométrie de masse.

a) *Calcul semi-empirique.*

MOISEIWITCH ([19]) a récemment calculé l'affinité électronique de l'oxygène par la méthode de variation de RITZ avec extrapolation des potentiels d'ionisation d'une série d'atomes isoélectroniques avec O^-. Il obtient A(O) = 1,12 eV qui est assez loin de 2,3 eV, valeur généralement admise. Or, la même méthode donne dans le cas du fluor $A(F)_{calc} - A(F)_{exp} =$ 0,5 eV. Il est difficile d'estimer les erreurs réelles dans ce type de calcul car les valeurs de A(X) s'obtiennent par différence entre des énergies très élevées. La valeur calculée A(O) = 1,12 eV est donc sujette à caution, comme l'admet d'ailleurs l'auteur lui-même.

b) *Méthode thermodynamique.*

METLAY et KIMBALL ([20]) ont déterminé expérimentalement A(O) par mesure de la constante d'équilibre de la réaction $O + e^- \rightarrow O^-$. La valeur qu'ils obtiennent est :

$$A(O) = 2{,}33 \pm 0{,}03 \text{ eV}$$

c) *Méthode du spectromètre de masse.*

1. L'affinité électronique A(O) obtenue par METLAY et KIMBALL est en bon accord avec la valeur A(O) = 2,2 ± 0,2 eV obtenue par plusieurs auteurs ([15], [21], [22]) par une toute autre méthode : détermination des potentiels d'apparition A_p d'ions O^- produits dans l'oxygène moléculaire par collisions électroniques, à la suite de deux processus distincts de dissociation et d'ionisation. Cet accord confirme la valeur précise de METLAY et KIMBALL :

$$A(O) = 2{,}33 \pm 0{,}03 \text{ eV (*)}$$

2. La valeur de A(O) peut être déterminée également d'après des expériences sur les chocs électroniques dans le CO et le NO. Nous avons examiné *l'ensemble* des données sur O_2, CO et NO qui sont susceptibles de fournir une valeur de A(O).

Deux sortes de réactions sont observées dans les cas qui nous intéressent :

I. $XO + e^- \rightarrow X + O^-$

II. $XO + e^- \rightarrow X^+ + O^- + e^-$ où X = O, C ou N.

On peut calculer A(O) d'après les énergies mises en jeu dans les réactions :

I. $D(XO) + E(X) + E(O^-) - A(O) =$ potentiel d'apparition A_p de l'ion O^-.

II. $D(XO) + E(X^+) + I(X) + E(O^-) - A(O) = A_p$ des ions X^+ et O^-.

(**) [*Note ajoutée à l'épreuve.* Voir aussi un article de H. SCHULER et W. BINGEL dont nous venons de prendre connaissance (*Z. f. Naturforsch.*, 1955, **10 a**, 250)].

(***) Le cas de dissociation en $H^-(^1S) + O(^1S)$ [qui peut galement donner OH^- *$(^1\Sigma^+)$] n'est pas possible, car si l'on considère les énergies mises en jeu, on trouve pour l'affinité électronique de l'oxygène A(O) < 0, ce qui n'est pas raisonnable.

(*) Il faut noter qu'il y a un léger écart de 0,1 eV entre la limite inférieure de METLAY et KIMBALL et la limite supérieure de la valeur A(O) = 2,0 ± 0,2 eV obtenue récemment par MARRIOT, THORNBURN et CRAGGS ([22]) dans leurs expériences sur les collisions entre électrons et molécules O_2. Les erreurs de mesure dans ces deux cas pourraient être plus grandes que ne l'estiment les auteurs.

Il y a en tout, pour O_2, CO et NO, neuf réactions permettant le calcul de A(O).

Nous avons calculé les valeurs de A(O) d'après les diverses possibilités d'excitation des produits de ces neuf réactions (*). Nous avons trouvé que la valeur de A(O) = 2,3 eV est confirmée par les résultats sur O_2.

Dans les cas de CO et de NO, si l'on accepte les valeurs les plus récentes de l'énergie de dissociation de CO et de NO qui semblent maintenant bien établies (**), il est difficile de rendre compte des énergies mises en jeu dans les réactions du type I et II avec A(O) = 2,3 eV. La dispersion des valeurs de A(O) calculés dans ces cas (***) donne à penser que les résultats sont sujets à caution, soit à cause d'erreurs expérimentales non encore mises en évidence [voir GAYDON (23) et aussi HAGSTRUM (24)], soit par suite d'interprétations incorrectes (17).

Finalement, comme test critique, nous avons essayé d'interpréter les résultats sur O_2, CO et NO à l'aide de la valeur de A(O) proposée par SCHÜLER REINEBECK et MICHEL 0,65 eV $<$ A(O) $<$ 0,95 eV et $E(O^-) \leq A(O)$. Nous avons calculé les diverses possibilités pour E(X) et E(O). Sur cette base, les résultats ne concordent pas avec les valeurs de E(X) et E(O) connues avec exactitude à partir de la spectroscopie atomique.

Conclusion.

De l'ensemble des données obtenues par chocs électroniques, on peut conclure :

a) que la valeur de A(O) = 2,3 eV semble bien établie quoique certains résultats sur CO et NO restent à expliquer ;

b) que la valeur A(O) = 0,65-0,95 eV est très peu probable.

Dans ce cas, il résulte de notre discussion de la section G que l'hypothèse de SCHULER qui attribue le spectre d'émission de l'eau dans le visible à OH^{-*} $(^1\Sigma)$ —OH $(^1\Sigma)$ est très discutable.

Le moyen le plus évident pour résoudre ce problème est l'étude approfondie de la structure de rotation de ce spectre avec une très grande dispersion spectrale, mais la faible intensité de l'émission visible de l'eau rend cette tâche assez délicate.

Il faut donc dire qu'actuellement, nous ne connaissons pas l'émetteur des spectres visibles de l'eau et de ses molécules isotopiques, toutes les hypothèses émises jusqu'à présent se heurtent soit à des contradictions internes soit à des résultats bien établis par ailleurs avec lesquels ils sont incompatibles.

(*) Pour les valeurs possibles de ces excitations, voir les références (14) et (23). Nous avons pris I(C) = 11,26 eV ; I(N) = 14,54 eV ; I(O) = 13,6 eV ; $D(O_2)$ = 5,08 eV ; D(CO) = 11,11 eV ; D(NO) = 6,49 eV. Les valeurs des potentiels d'apparition pour les neuf réactions en question ont été tirées des travaux de HAGSTRUM (24), LOZIER (21) et HANSON (25).

(**) D(CO) = 11,11 eV, basée sur la valeur de la chaleur de sublimation du carbone L_S = 170 k.cal/mole (26). D(NO) = 6,49 eV, basée sur $D(N_2)$ = 9,765 eV (27).

(***) Toutefois, il faut mentionner qu'une partie des résultats sur CO et NO est compatible avec A(O) $\sim$ 3,1 eV. Une valeur de A(O) = 3,08 ± 0,01 eV a été obtenue par VIER et MAYER (28) en 1944, par la méthode de METLAY et KIMBALL (20) (1948). Ces derniers ont démontré de manière satisfaisante que les résultats de VIER et MAYER étaient relatifs à l'ion O_2^- plutôt qu'à O^- et que, par conséquent, la valeur A(O) = 3,08 eV n'est plus à considérer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SCHULER H. et WOELDIKE A. — *Physik. Zeitschr.*, 1943, **44**, 335.
(2) LEACH S. — *C. R.*, 1949, **228**, 1006.
(3) BENOIST S. — *C. R.*, 1954, **238**, 883.
(4) SCHULER H., REINEBECK L. et MICHEL A. — *Zeitschr. für Naturforsch.*, 1954, **9 a**, 279.
(5) SCHULER H. — *Spectrochimica Acta*, 1950, **4**, 85.
(6) LEACH S. — *J. de Chimie Physique*, 1954, **51**, 556.
(7) SCHULER H. et REINEBECK L. — *Zeitschr. für Naturforsch.* 1949, **4 a**, 560.
(8) HERZBERG G. — *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules.* 2e édition. D. Van Nostrand, New-York (1950).
(9) BATOUIEV M. I. — *Doklady*, 1948, **69**, 715.
(10) JONES L. H. — *J. Chem. Physics*, 1954, **22**, 217.
(11) GAYDON A. G. — *Proc. Phys. Soc.*, 1946, A **58**, 525.
(12) LEACH S. — *Thèse*, Paris, 1953.
(13) MASSEY H. S. W. — *Negative Ions*, Cambridge 1950.
(14) MASSEY H. S. W. et BURHOP E. H. S. — *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford, 1952.
(15) HAGSTRUM H. D. — *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 185.
(16) BATES D. R. et MASSEY H. S. W. — *Phil. Trans.*, 1943, A **239**, 269.
(17) HASTED J. B. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **222**, 74.
(18) THORBURN R. — *Applied Mass Spectrometry Conference*, London, 1953 (CRAGGS J. D., communication privée).
(19) MOISEIWITSCH B. L. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 25.
(20) METLAY M. et KIMBALL G. E. — *J. Chem. Physics*, 1948, **16**, 774.
(21) LOZIER W. W. — *Physical Rev.*, 1934, **46**, 268.
(22) MARRIOT J., THORBURN R. et CRAGGS J. D. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **B 67**, 437.
(23) GAYDON A. G. — *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman and Hall, London, 1947.
(24) HAGSTRUM H. D. — *J. Chem. Physics*, 1948, **16**, 848.
(25) HANSON E. E. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 86.
(26) CHUPKA W. A. et INGHRAM M. G. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1472. [*Note ajoutée à l'épreuve.* Plusieurs travaux viennent d'être publiés qui tendent à confirmer la valeur $L_S(C)$ = 170 k.cals/mole. Voir, par exemple : W. A. CHUPKA et M. G. INGHRAM. — *J. Physical Chem.*, 1955, **59**, 100 ; M. HOCH, P. E. BLACKBURN, D. P. DINGLEDY et H. L. JOHNSTON. — *Ibid.*, 97 ; A. E. DOUGLAS. — *Ibid*, 109].
(27) HENDRIE J. M. — *J. Chem. Physics*, 1954, **22**, 1503.
(28) VIER D. T. et MAYER J. E. — *J. Chem. Physics*, 1944, **12**, 28.
(29) BATES D. R. — *Proc. Roy. Irish Ac.*, 1947, A **51**, 151.

EFFET THERMOÉLECTRIQUE DANS LES ÉLECTROLYTES

1re partie : Etude thermodynamique

par Charles MOREAU et Gérard LEPOUTRE
(Ecole de Hautes Etudes Industrielles, Lille)

Manuscrit reçu le 12-5-55

SOMMAIRE

Etude, sur un cas très simple, de la thermodynamique des phénomènes irréversibles : raisonnement complet à partir de la thermostatique. Définition et signification des quantités de transport. Application aux phénomènes thermoélectriques. Expressions finales en fonction de grandeurs expérimentales.

Introduction.

Thermocellules. — Considérons une cellule à deux électrodes réversibles identiques, qui plongent dans une solution électrolytique constituée par un solvant s et des ions de n sortes ; les deux contacts entre électrodes et solution sont maintenus à des températures différentes. Une f.é.m. apparaît dans le circuit. Nous étudierons la valeur qu'elle prend quand elle est exactement compensée par une f.é.m extérieure, de façon qu'aucun courant ne traverse le circuit. La f.é.m. extérieure est alors appelée « pouvoir thermoélectrique » de la cellule.

Les quatre f.é.m. — Ce pouvoir thermoélectrique est la somme de quatre termes.

Il y a un brusque changement de potentiel à chaque contact entre métal et solution ; ces deux effets « hétérogènes » sont de sens opposés, et sont inégaux puisqu'ils se produisent à des températures différentes.

Il y a aussi des changements progressifs de potentiel le long du métal et de la solution, suivant le gradient de température ; ces deux effets « homogènes » ont toutes chances d'être différents.

Etat stationnaire. — Les termes hétérogènes sont appelés « potentiels de diffusion thermique ». Sous leur influence, les ions ont tendance à se déplacer, ce qui établit des gradients de concentration : c'est l'effet Soret (1).

Quand l'équilibre de diffusion est complètement établi, on dit qu'il y a état stationnaire. Dans l'état stationnaire, les flux de particules $J_i = \frac{dn_i}{dt}$ sont les mêmes à travers toute section droite du circuit.

Etat pseudostationnaire. — Cependant, la plupart des mesures sont effectuées avant qu'il se soit produit une diffusion appréciable, les concentrations étant encore uniformes. Si la diffusion est très lente, les flux J_i sont encore presque uniformes, et l'on a un état pseudostationnaire (2).

Termes homogènes

Echange réversible de particules. — Considérons deux réservoirs de particules A et B, de volumes variables, séparés par une paroi perméable aux particules (fig. 1). La température T et les pressions

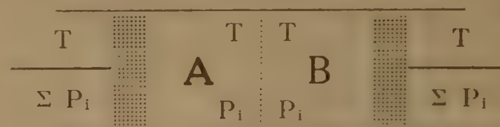


Fig. 1.

partielles P_i sont les mêmes dans A et B, qui sont en communication avec le milieu extérieur à température T et pression $P = \Sigma P_i$.

Faisons passer réversiblement de A à B dn_i particules de chaque constituant i. L'accroissement d'énergie interne de B est :

$$dU = - PdV + TdS + \Sigma \mu_i dn_i$$

Les deux premiers termes représentent les énergies mécanique et thermique reçues du milieu extérieur. L'énergie transportée par les particules de A à B est donc $\Sigma \mu_i dn_i$.

Echange irréversible à température et pressions partielles uniformes. — Dans le cas précédent, les particules peuvent traverser la paroi dans des directions et sens quelconques, au hasard de l'agitation thermique : le mouvement d'ensemble des dn_i particules aurait pu se faire aussi bien de B vers A que de A vers B. Supposons maintenant que l'on empêche tout mouvement d'ensemble de B vers A, pour ne permettre qu'un mouvement de A vers B. Cela

revient à mettre un certain ordre dans l'agitation des dn_i particules, par conséquent à diminuer leur entropie.

Soit S'_i la nouvelle entropie molaire partielle des particules : on l'appelle « entropie absolue transportée ». $S''_i = S'_i - \bar{S}_i$ est appelée « entropie réduite transportée » ($\bar{S}_i$ est l'entropie molaire partielle à l'équilibre). On définit encore la chaleur réduite transportée $Q''_i = TS''_i$ et la chaleur absolue transportée $Q'_i = \bar{H}_i + Q''_i$.

Dans ce cas d'irréversibilité, les particules transportent donc une énergie supplémentaire $\Sigma Q''_i dn_i$, et l'énergie totale transportée devient :

$$\Sigma\,(\mu_i + Q''_i)\,dn_i = \Sigma\,(\mu_i + TS''_i)\,dn_i = \Sigma\,(Q'_i - T\bar{S}_i)\,dn_i \qquad (1)$$

Les définitions précédentes fournissent encore les relations :

$$S''_i = \frac{Q'_i - \bar{H}_i}{T} \qquad S'_i \frac{Q'_i - \mu_i}{T} \qquad (2)$$

S' a un sens physique (statistique). $\mu + Q''$ a également un sens physique : c'est l'énergie transportée. Mais Q' et Q'' ne sont pas des chaleurs au sens strict : ce ne sont que des parties indiscernables de l'énergie transportée.

Production d'entropie. — Supposons maintenant que les deux réservoirs A et B soient à des températures différentes et constantes T_A et T_B, tout en restant en équilibre thermique et mécanique chacun avec le milieu environnant (thermostats), et que A et B soient reliés par un conducteur C isolé du milieu extérieur (fig. 2). Il se produit des flux irréversibles

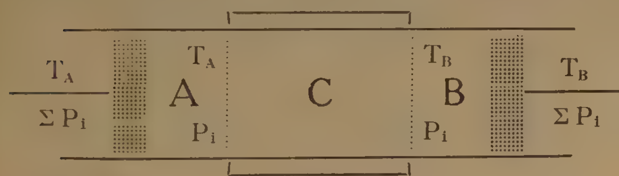


Fig. 2.

de particules $J_i = \dfrac{dn_i}{dt}$ le long de C. Lorsque l'état stationnaire est atteint, ces flux sont conservés tout le long de C. Le flux d'énergie à travers une section droite du conducteur C, se faisant à température et pressions partielles uniformes est, d'après (1) :

$$\sum (\mu_i + TS''_i)\,\frac{dn_i}{dt} = \sum \mu_i J_i + TJ_S$$

si l'on désigne par J_S le flux d'entropie réduite.

Ce flux d'énergie se conserve le long de C, puisque C est isolé. On a donc, en appelant dx l'élément de longueur de C :

$$\frac{d}{dx}\,(\Sigma\mu_i\,J_i + TJ_S) = 0$$

$$\sum J_i\,\frac{d\mu_i}{dx} + J_S\,\frac{dT}{dx} + T\,\frac{dJ_S}{dx} = 0$$

$$T\,\frac{dJ_S}{dx} = -\sum J_i\,\frac{d\mu_i}{dx} - J_S\,\frac{dT}{dx}$$

Posons :

$$\frac{dJ_S}{dx} = \sigma; -\frac{d\mu_i}{dx} = X_i; -\frac{dT}{dx} = X_S; TJ_S = J_Q; -\frac{1}{T}\frac{dT}{dx} = X_Q$$

σ est l'accroissement d'entropie réduite par unité de longueur et de temps : on l'appelle « production d'entropie ». J_Q est le flux de chaleur réduite. X_i, X_S et X_Q sont les « forces » qui engendrent les flux correspondants.

La production d'entropie peut s'écrire :

$$T\sigma = \Sigma J_i X_i + J_S X_S = \Sigma J_i X_i + J_Q X_Q \qquad (3)$$

Cette fonction caractérise l'irréversibilité et l'état stationnaire. Il y a production d'entropie parce qu'il y a des frottements dans le conducteur à cause des vitesses finies, donc dégradation de l'énergie.

Hypothèse de linéarité. — De façon très générale, la production d'entropie peut être écrite sous la forme :

$$T\sigma = \Sigma J_i X_i \qquad (3')$$

où les J_i peuvent être des flux de particules, d'entropie, de chaleur, etc. Les flux J_i peuvent interagir l'un sur l'autre. Chacun d'eux dépend donc de toutes les forces X_j. Admettons en première approximation que cette dépendance est linéaire :

$$J_i = \sum_j L_{ij}\,X_j \qquad (4)$$

Dans ces conditions, qui sont généralement admises en thermodynamique des phénomènes irréversibles, la production d'entropie est une fonction quadratique de ces mêmes forces :

$$T\sigma = \sum_{i}\sum_{j} L_{ij}\,X_i\,X_j \qquad (5)$$

Relation de Onsager. — A partir de son principe de microréversibilité, Onsager [3] a démontré par la statistique les relations suivantes :

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad (6)$$

D'après (3'), (4) et (6), on a :

$$\frac{\partial\,(T\sigma)}{\partial\,X_i} = J_i + \sum_j X_j\,\frac{\partial\,J_j}{\partial\,X_i} = J_i + \sum_j L_{ji}\,X_j =$$

$$J_i + \sum_j L_{ij}\,X_j = 2\,J_i \qquad J_i = 1/2\,\frac{\partial\,(T\sigma)}{\partial\,X_i} \qquad (7)$$

Dans le cas d'une solution électrolytique contenant n sortes de particules chargées (ions ou électrons), et le solvant s, (3) devient :

$$T\sigma = \sum_1^n J_i X_i + J_s X_s + J_S X_S \qquad (3'')$$

avec :

$$X_i = -\operatorname{grad} \mu_i \qquad X_s = -\operatorname{grad} \mu_s \qquad X_S = -\operatorname{grad} T$$

Si le conducteur C n'était pas thermiquement isolé, le même raisonnement serait valable, à condition de remplacer $T\sigma$ par :

$$T\sigma - \frac{d^2H}{dx\ dt}$$

Coefficients isothermes à concentrations uniformes. — En désignant par φ le potentiel électrique, et par e_i la charge électrique molaire du constituant i, les forces prennent, dans ce cas particulier, les valeurs :

$$X_i = -e_i \operatorname{grad} \varphi \qquad X_s = 0 \qquad X_S = 0$$

Les flux deviennent, d'après (4) :

$$J_i = -\operatorname{grad} \varphi \sum_{j=1}^n L_{ij}\, e_j \qquad J_S = -\operatorname{grad} \varphi \sum_1^n L_{Si}\, e_i \qquad (8)$$

Nombres de transport : nous les définissons par :

$$t_i = \frac{e_i J_i}{\sum_1^n e_i J_i} = \frac{e_i \sum_{j=1}^n e_j L_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n e_i\, e_j\, L_{ij}} \qquad (9)$$

Nombres de transport du solvant u_i : nous les définissons comme le nombre de molécules de solvant transportées par un ion i. Le flux du solvant peut alors être écrit :

$$J_s = \sum_1^n J_i\, u_i \qquad (10)$$

Mais il est aussi égal, d'après (8), à :

$$J_s = -\operatorname{grad} \varphi \sum_1^n L_{si}\, e_i$$

Les nombres de transport du solvant sont alors exprimés par :

$$u_i = \frac{-L_{si}\, e_i \operatorname{grad} \varphi}{J_i} = \frac{e_i\, L_{si}}{\sum_{j=1}^n e_j\, L_{ij}} \qquad (11)$$

Entropies et chaleurs de transport : nous définissons l'entropie réduite de transport S_i^{**} comme l'entropie réduite transportée par un ion i ou une mole de solvant, dans ce cas particulier de température et concentrations uniformes. Le flux d'entropie réduite peut s'écrire :

$$J_S = \sum_1^n J_i\, S_i^{**} + J_s\, S_s^{**}$$

ou, d'après (10) :

$$J_S = \sum_1^n J_i\, (S_i^{**} + u_i\, S_s^{**}) = \sum_1^n J_i\, S_{is}^{**} \qquad (12)$$

où S_{is}^{**} est l'entropie réduite de transport de l'ion solvaté. Elle peut s'écrire, d'après (6), (8) et (12) :

$$S_{is}^{**} = \frac{-L_{Si}\, e_i \operatorname{grad} \varphi}{J_i} = \frac{e_i\, L_{Si}}{\sum_{j=1}^n e_j\, L_{ij}} = \frac{e_i\, L_{iS}}{\sum_{j=1}^n e_j\, L_{ij}} \qquad (13)$$

Nous pouvons maintenant définir les chaleurs réduites de transport :

$$Q_{is}^{**} = T S_{is}^{**} \qquad (14)$$

Notons que la chaleur réduite de transport est identique à la chaleur de transport primitive de EASTMAN [4]. Le double astérisque correspond à la notation de DE GROOT [5]. DE GROOT utilise aussi les chaleurs absolues de transport Q_i^*, qui sont définies comme les chaleurs absolues transportées par un ion i, toujours dans le même cas particulier :

$$Q_i^* = Q_i^{**} + \bar{H}_i \qquad (15)$$

L'entropie absolue de transport est définie de même par :

$$S_i^* = \frac{Q_i^* - \mu_i}{T} \qquad (16)$$

Les contributions du solvant, S_s^{**} ou S_s^*, que nous introduisons par (12), ont aussi été introduites par HOLTAN [6], d'une façon un peu moins fondamentale. Les quantités réduites de transport sont les mêmes que celles de PRIGOGINE [7].

Potentiels de diffusion thermique dans l'état pseudo-stationnaire. — Donnons aux forces les valeurs :

$$X_i = -e_i \operatorname{grad} \varphi \qquad X_s = 0 \qquad X_S = -\operatorname{grad} T$$

et admettons que la diffusion soit assez lente pour laisser les flux J_i sensiblement conservatifs. Le courant total $\sum_1^n e_i J_i$ doit s'annuler, selon la définition du pouvoir thermoélectrique. D'après (4) :

$$\sum_1^n e_i\, J_i = -\sum_{i=1}^n e_i \left(\sum_{j=1}^n L_{ij}\, e_j \operatorname{grad} \varphi + L_{iS} \operatorname{grad} T \right) = 0$$

ce qui donne :

$$\frac{\operatorname{grad} \varphi}{\operatorname{grad} T} = -\frac{\sum_1^n e_i\, L_{iS}}{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n e_i\, e_j\, L_{ij}}$$

D'après (9) et (13), on a :

$$\frac{\text{grad } \varphi}{\text{grad } T} = -\sum_1^n \frac{t_i}{e_i} S_{is}^{**} \qquad (17)$$

Dans le métal, les particules mobiles sont exclusivement les électrons et on a :

$$\frac{\text{grad } \varphi}{\text{grad } T} = \frac{1}{e} S_{e^-}^{**} \qquad (18)$$

Termes hétérogènes.

Valeurs individuelles. — En admettant que l'électrode est réversible à un ion, nous avons deux types possibles de réactions d'électrode :



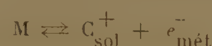
— anion réversible : $Ag + Cl^- \rightleftarrows AgCl + e^-$



$$M + A^-_{sol} \rightleftarrows MA + e^-_{mét}$$



— cation réversible : $1/2\ H_2 \rightleftarrows H^+ + e^-$



$$M \rightleftarrows C^+_{sol} + e^-_{mét}$$

Ces réactions doivent être à l'équilibre si aucun courant ne passe, et cela donne, à chaque électrode, à température et pression constantes :

$$e(\varphi_m - \varphi_S) = \mu_{e^-} + \left\{ \begin{array}{l} -\mu_{A^-} + \mu_{MA} - \mu_M \\ +\mu_{C^+} - \mu_M \end{array} \right.$$

où les indices M et S désignent le métal et la solution.

En général, pour un ion réversible de valence z_r (ce z_r comprenant le signe) :

$$\varphi_M - \varphi_S = \frac{1}{e}\left(\mu_{e^-} + \frac{\mu_r}{z_r} + \left\{ \begin{array}{l} \mu_{MA} - \mu_M \\ -\mu_M \end{array} \right. \right) = \frac{\Delta\mu}{e} \qquad (19)$$

Contribution totale des parties hétérogènes. — Considérons le cas où la différence de température entre les deux contacts est dT, la d.d.p. étant $d\varphi$:

$$\frac{\text{grad } \varphi}{\text{grad } T} = \frac{d\varphi}{dT}$$

Choisissons le signe + pour le pouvoir thermoélectrique si l'électrode chaude est positive par rapport à la solution. (Cette convention est adoptée par la plupart des auteurs ; EASTMAN et ses élèves, cependant, choisissent l'autre signe.)

En allant, au contact chaud, de la solution au métal, on a une première contribution :

$$\varphi_M - \varphi_S = \frac{1}{e}(\Delta\mu)_{T+dT}$$

A l'autre électrode, nous devons aller du métal à la solution :

$$\varphi_S - \varphi_M = -\frac{1}{e}(\Delta\mu)_T$$

La somme de ces deux contributions peut être exprimée ainsi :

$$\frac{1}{e}\frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T} dT = -\frac{1}{e}\Delta\bar{S}\, dT =$$

$$-\frac{1}{e}\left(\bar{S}_{e^-} + \frac{\bar{S}_r}{z_r} + \left\{ \begin{array}{l} \bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ -\bar{S}_M \end{array} \right. \right) dT \qquad (20)$$

Il est facile de voir que cette contribution totale des parties hétérogènes est tout simplement le coefficient de température de la f.é.m. de la pile réversible.

Pouvoir thermoélectrique total dans l'état pseudo-stationnaire.

En utilisant la même convention de signes pour les parties homogènes, on trouve, d'après (17) :

— du chaud au froid, à travers le métal :

$$d\varphi = -\frac{1}{e} S_{e^-}^{**}\, dT$$

— du froid au chaud, à travers la solution :

$$d\varphi = -\sum_1^n \frac{t_i}{e_i} S_{is}^{**}\, dT$$

ce qui, ajouté à (20), donne un total de :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{e}\left(S_{e^-}^{**} + \bar{S}_{e^-} + \sum_1^n \frac{t_i}{z_i} S_{is}^{**} + \frac{\bar{S}_r}{z_r} + \left\{ \begin{array}{l} \bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ -\bar{S}_M \end{array} \right. \right) \qquad (21)$$

En fonction des chaleurs absolues de transport, cela donne :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{e}\left(\frac{Q_{e^-}^* - \mu_{e^-}}{T} + \sum_1^n \frac{Q_{is}^* - \bar{H}_i}{T}\frac{t_i}{z_i} + \frac{\bar{S}_r}{z_r} + \left\{ \begin{array}{l} \bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ -\bar{S}_M \end{array} \right. \right) \qquad (22)$$

Cette expression convient aux interprétations statistiques.

En fonction des entropies absolues de transport $S^*_{is} - S_i + S^{**}_{is}$:

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{e}\left[S^*_{e^-} + \sum_1^n \frac{t_i}{z_i}(S^*_{is} - \bar{S}_i) + \frac{\bar{S}_r}{z_r} + \left\{\begin{matrix}\bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ - \bar{S}_M\end{matrix}\right\}\right] \qquad (23)$$

Pour un thermocouple bimétallique, on obtient :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{eT}\left[(Q^* - \mu)_1 - (Q^* - \mu)_2\right] = -\frac{1}{e}(S_1^* - S_2^*) \qquad (24)$$

toutes les quantités étant rapportées aux électrons dans les métaux 1 et 2.

Effet Peltier : considérons le contact entre deux métaux différents A et B. Supposons que le courant passe de A en B, donc les électrons de B en A. Les électrons transportent, en B, une entropie S_B^*, en A, une entropie S_A^*. Il faut donc leur fournir de l'extérieur une entropie $S_A^* - S_B^*$, sous forme d'une chaleur $T(S_A^* - S_B^*)$. En adoptant la convention de DE GROOT ([5]), appelons chaleur de PELTIER π la chaleur absorbée au contact lorsque l'unité de charge électrique passe de A en B :

$$\pi = \frac{1}{e}T(S_A^* - S_B^*) \qquad (25)$$

Si ce contact constitue la soudure froide d'un thermocouple, la f.é.m. PELTIER correspondante est, d'après (24) et (25) :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{e}(S_A^* - S_B^*) = -\frac{\pi}{T} \qquad (26)$$

Effet Thomson : considérons un thermocouple formé des métaux A et B. En dérivant (26), on trouve :

$$\frac{d^2\varphi}{dT^2} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi}{T}\right) = -\frac{1}{T}\frac{d\pi}{dT} + \frac{\pi}{T^2} = -\frac{1}{T}\left(\frac{d\pi}{dT} + \frac{d\varphi}{dT}\right)$$

Appelons chaleurs de THOMSON σ_A et σ_B les chaleurs absorbées par les métaux A et B quand l'unité de charge électrique passe de la soudure froide T à la soudure chaude $T + dT$. Appliquons le principe de conservation de l'énergie au thermocouple. :

$$d\varphi = \pi - (\pi + d\pi) + (\sigma_B - \sigma_A)\,dT = -d\pi + (\sigma_B - \sigma_A)\,dT$$

La f.é.m. THOMSON a donc pour valeur :

$$\frac{d^2\varphi}{dT^2} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = \frac{1}{e}\frac{d}{dT}(S_B^* - S_A^*) \qquad (27)$$

Ceci montre que, pour les électrons dans un métal, on a :

$$S^* = S_0^* - e\int_0^T \frac{\sigma\,dT}{T}$$

où S_0^* est l'entropie absolue à 0° K. Si l'on admet, par une extension du troisième principe de la thermodynamique, que $S_0^* = 0$, on a :

$$S^* = -e\int_0^T \frac{\sigma dT}{T}$$

ce qui donne une signification expérimentale aux entropies absolues de transport des électrons dans les métaux ([8]).

Pour les solutions électrolytiques, une dernière transformation utile est postulée par le fait que les équations (21), (22) et (23) contiennent les entropies individuelles des ions ; ces entropies n'ont pas de signification expérimentale. Dans l'équation (23), multiplions le terme $\frac{\bar{S}_r}{z_r}$ par $\sum_1^n t_i = 1$:

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{e}\left(S^*_e + \sum_1^n \frac{t_i}{z_i}S^*_{is} - \sum_1^n \frac{t_i}{z_i}\bar{S}_i + \sum_1^n t_i \frac{\bar{S}_r}{z_r} + \left\{\begin{matrix}\bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ - \bar{S}_M\end{matrix}\right\}\right)$$

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{e}\left[S^*_{e^-} + \sum_1^n \frac{t_i}{z_i}S^*_{is} - \sum_l^n t_i\left(\frac{\bar{S}_i}{z_i} - \frac{\bar{S}_r}{z_r}\right) + \left\{\begin{matrix}\bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ - \bar{S}_M\end{matrix}\right\}\right]$$

Le terme $\frac{\bar{S}_i}{z_i} - \frac{\bar{S}_r}{z_r}$ a une signification expérimentale : c'est, suivant les signes de z_i et z_r, soit une différence d'entropies, soit l'entropie d'un électrolyte. Cela donne une signification expérimentale aux entropies absolues de transport. Ces quantités pourraient être évaluées à la fois par la statistique et par l'expérience : ce sera l'objet de la deuxième partie de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) DE GROOT S. R. — *Thèse*, Amsterdam, 1945.
(2) CHANU J. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 390.
(3) ONSAGER L. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 405 ; 1931, **38**, 2265
(4) EASTMAN E. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1482 1927, **49**, 794 ; 1928, **50**, 283, 292.
(5) DE GROOT S. R. — *Thermodynamics of irreversible processes*, Amsterdam, 1951.
(6) HOLTAN Jr. H. — *Thèse*, Utrecht, 1953.
(7) PRIGOGINE I. — *Thèse*, Liége, 1947.
(8) TEMKIN M. I. — KHOROSIN A. V. — *J. Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1952, **26**, 500.

SUR L'ÉTUDE DE LA PYRONINE, LA ROSAMINE ET LA RHODAMINE *B*, DANS L'APPROXIMATION DU MODÈLE MÉTALLIQUE EN TENANT COMPTE DES RAMIFICATIONS (M.M.R.)

par S. NIKITINE ET S. G. EL KOMOSS (*)

(Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide - Institut de Physique de Strasbourg)

Manuscrit reçu le 22-3-55

Dans les publications précédentes ([1], [2]), nous avons appliqué le M.M.R. (modèle métallique ramifié) à l'étude de la pyronine, la rosamine et la rhodamine B dont les formules sont données ci-dessous. Il s'est trouvé que ces calculs contiennent une simplification et que les résultats obtenus ne sont qu'approchés. Mais, ces calculs permettent d'entreprendre des calculs tout à fait rigoureux. Dans cette note, nous nous proposons de donner les résultats de ces derniers calculs.

Les fonctions d'onde (F.O.) se classent en quatre groupes par rapport aux deux axes curvilignes x et y, suivant leur symétrie ; S symétrique, A antisymétrique, voir figure 1 :

1. S_x S_y ; 2. S_x A_y ; 3. A_x S_y ; 4. A_x A_y.

Si l'on désigne par $\beta^2 = \frac{8\, m\, \pi^2}{h^2}$ E, où m est la masse de l'électron, h la constante de PLANCK, E l'énergie des électrons, les niveaux d'énergie correspondant aux F.O. S_x S_y et S_x A_y sont obtenus au moyen des formules suivantes, s étant la distance interatomique C — C et L la longueur totale de la chaîne :

$$S_x\ S_y : \quad \operatorname{tg} \beta\ (4s - L/2) = \frac{1/2 \operatorname{tg} \beta s \operatorname{tg} 3\beta s - 1}{\operatorname{tg} \beta s + 2 \operatorname{tg} 3\beta s} \qquad (1)$$

$$S_x\ A_y : \quad \operatorname{tg} \beta\ (4s - L/2) = \frac{1 + 1/2 \operatorname{cotg} \beta s \operatorname{tg} 3\beta s}{\operatorname{cotg} \beta s - 2 \operatorname{tg} 3\beta s} \qquad (2)$$

Par ailleurs, la relation $\beta s = \frac{n\, \pi}{3}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ donne des niveaux d'énergie dégénérés qui correspondent aux F.O. A_x S_y et A_x A_y.

En admettant l'hypothèse à M-1 électrons ([2], [3], [4]), (M nombre d'atomes de la chaîne d'azote à azote) le G.E. (gaz électronique) pour les trois colorants étudiés ici comporte 14 électrons dans le M.M.R. [10 électrons dans le modèle métallique linéaire (M.M.L.)].

Nous avons effectué les calculs suivant le M.M.R. et à titre de comparaison aussi suivant le M.M.L. Suivant le M.M.R., ce problème comporte égale-

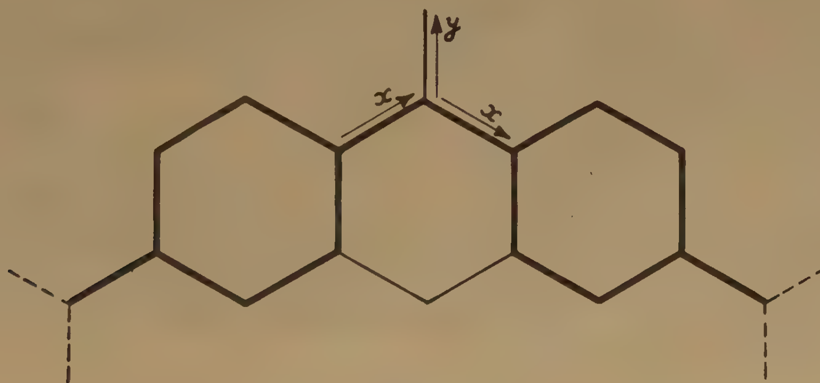


Fig. 1.

(*) Assistant à l'Université d'Alexandrie, Egypte. Actuellement Attaché de Recherches au C.N.R.S.

ment un paramètre qui est la longueur totale de la chaîne L.

La longueur d'onde λ_1 de la première bande d'absorption correspondant à la transition d'un électron du niveau f au niveau g [classification de Platt ([5])] peut être prise comme paramètre au lieu de L. Elle doit être égale alors à la valeur obtenue par l'expérience ; cette condition permet de déterminer la longueur totale L de la chaîne. Cette valeur est obtenue par tâtonnement. La comparaison avec l'expérience porte ensuite sur les bandes U.V.

On a tracé dans le diagramme 2 les niveaux d'énergie des trois colorants en question obtenus d'après le M.M.R. D'autre part, on donne les niveaux d'énergie dans l'approximation du M.M.L. Pour la pyronine on a L = 10,614s (M.M.R.) et L = 10,54s (M.M.L.) ; L = 10,638s (M.M.R.) et L = 10,6s (M.M.L.) pour la rosamine. Dans le cas de la rhodamine B, on trouve que L = 10,662 s (M.M.R.) et L = 10,65 s (M.M.L.). Le diagramme qui donne

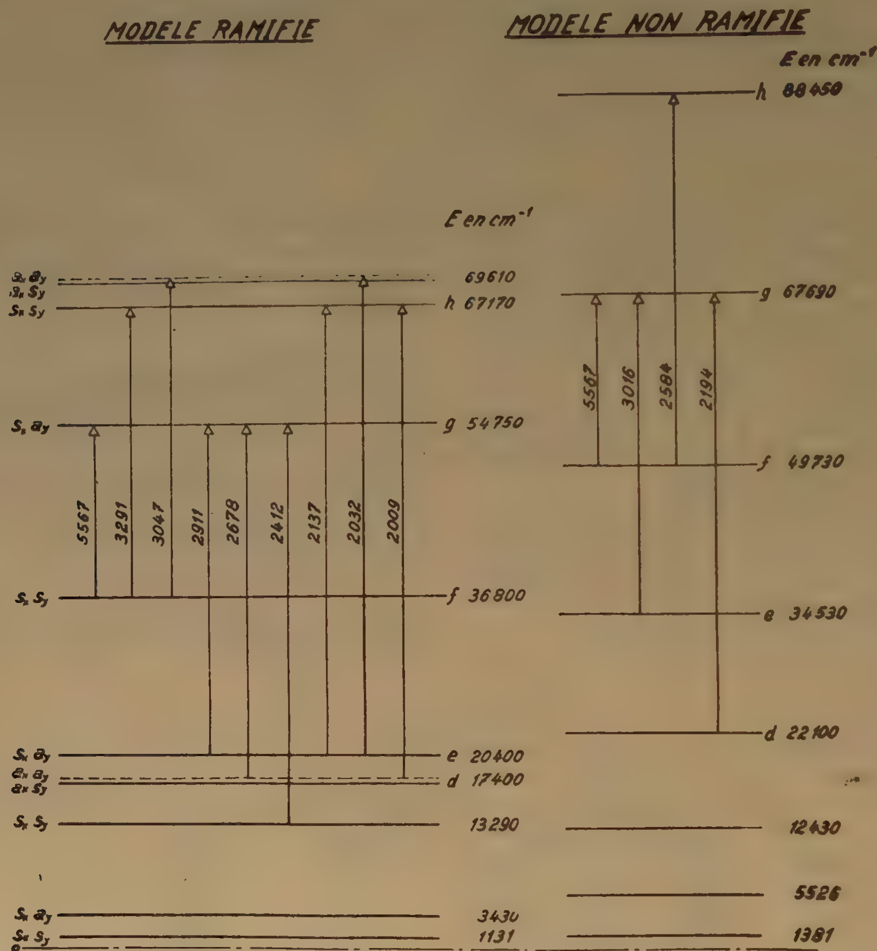
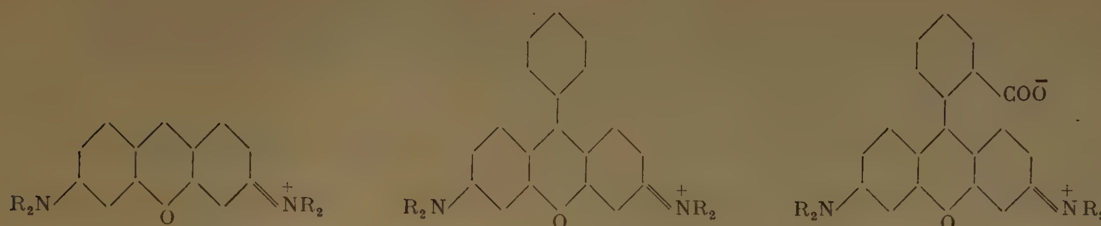


Fig. 2.

la solution exacte du problème diffère quelque peu de celui donné précédemment ([1], [2]) dans les calculs desquels on s'était contenté d'une approximation.

Ce diagramme conduit à des conclusions semblables à celles discutées précédemment ([1], [2]). On peut déduire en plus que les valeurs de L trouvées dans le M.M.R. pour les trois colorants en question

sont approximativement les mêmes que celles obtenues d'après le M.M.L. Les deux méthodes donnent dans ce cas des résultats très voisins.



BIBLIOGRAPHIE

(1) NIKITINE S. et S. G. EL KOMOSS. — C. R., 1953, **236**, 279.
(2) NIKITINE S. et S. G. EL KOMOSS. — *J. de Phys. et le Radium* 15 1954, 536.
(3) NIKITINE S. et S. G. EL KOMOSS. — *J. de Chim. Phys.* 1950, **41**, 798.
(4) NIKITINE S. et S. G. EL KOMOSS. — *C. R.* 1953, **236**, 62.
(5) J. R. PLATT. — *J. Chemical Physics.*, **17**, 1949, 484 voir également NIKITINE S., *J. de Chim. Phys.*, 1953, **50**, 282.

* * *

SUR L'EXISTENCE D'UNE DIFFÉRENCE DANS LA RÉTENTION DES ISOMÈRES NUCLÉAIRES DU $^{80}_{35}Br$ A LA SUITE DE LA CAPTURE RADIATIVE DE NEUTRONS

par P. C. CAPRON et L. J. GILLY

(Institut Interuniversitaire des Sciences nucléaires. Université de Louvain, Louvain, Belgique)

Manuscrit reçu le 30-3-55

Introduction.

Dès avant la guerre, avec la source de neutrons de Ra-Bé dont ils disposaient, P. CAPRON et ses collaborateurs ([1], [2], [3]) ont entrepris l'étude des isomères nucléaires du $^{80}_{35}Br$. Ils ont montré qu'il existait différents niveaux de capture pour les deux isomères.

Dans un travail théorique, LIBBY ([4]) laissa supposer que l'on pouvait déterminer l'énergie de recul des deux isomères à partir de leur rétention dans les liquides dilués. La rétention est définie comme la fraction de brome radioactif qui reste lié dans la molécule organique.

A la suite de cette étude, P. CAPRON et E. CRÈVECŒUR ([5]) entreprirent l'étude de la rétention des isomères du brome et trouvèrent qu'elle était différente pour les deux isomères. Cependant, une étude théorique approfondie ([6]) conclut à l'impossibilité de déterminer les énergies de recul à partir des retentions. LIBBY ([7]) et WILLARD ([8]) travaillant dans des conditions expérimentales différentes des nôtres, ne trouvent pas de différence dans les rétentions. Ils attribuent ce désaccord au fait de travailler avec un produit très pur, les deux isomères pouvant réagir différemment avec les impuretés éventuelles si leurs vies moyennes sont différentes.

Notre idée fondamentale était la suivante : s'il existe une différence dans le rapport d'activités pour le liquide lavé et non lavé, cela doit impliquer une différence dans les rétentions quelle que soit la valeur absolue de celle-ci.

Nous n'avions pas cru devoir purifier plus avant le produit car l'impureté doit réagir semblablement

avec les deux isomères si, au moment du recul, ils sont identiques soit quant à leur énergie soit quant à leur charge et pour autant que la vie moyenne soit du même ordre de grandeur pendant l'irradiation. Ceci n'est pas le cas pour une irradiation de 180 min., comme nous le faisions précédemment, les vies moyennes étant respectivement pour le 18 minutes et le 4,4 heures de 26 minutes et 83 minutes.

Différents facteurs contradictoires nous avaient guidés dans le choix d'un temps d'irradiation élevé.

Avec une irradiation de 180 minutes :

1. l'activité était suffisante pour la source de RaBé dont nous disposions ;

2. le rapport d'activité est relativement petit, 7 environ ;

3. mais pour 180 minutes, les vies moyennes sont fort différentes. Au contraire, pour un temps d'irradiation plus faible, 60 minutes par exemple, l'activité diminue et le rapport d'activités augmente.

Dans notre publication (9), les expériences de 60 minutes d'irradiation nous ont été suggérées par Libby et comme pour 60 minutes les vies moyennes sont du même ordre de grandeur soit 19,4 minutes pour le 18 minutes et 29,3 minutes pour le 4,4 heures et que nous trouvions une différence dans les rétentions, nous en concluions que cette différence était bien réelle et non pas due aux impuretés. Toutefois, dans une conversation personnelle avec Willard, celui-ci nous a fait remarquer que même pour 60 minutes d'irradiation, les vies moyennes sont encore assez dissemblables que pour produire des réactions secondaires différentes avec les impuretés éventuelles.

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris des expériences avec temps d'irradiation encore plus court, 20 minutes, que nous voulons décrire ici.

Dispositif expérimental.

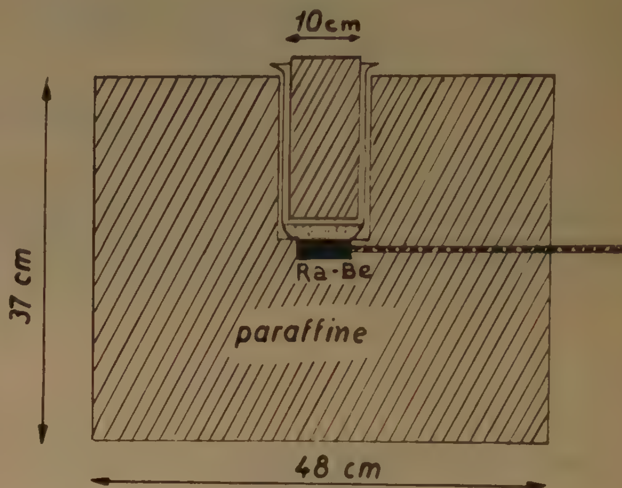
Source de neutrons. — La source de neutrons est constituée par 2,4 g de RaBe enchâssé dans un support en aluminium mince qui entoure la source de tous côtés sauf vers le haut. Cette source coulisse dans un parallélépipède en plexiglas de 8 mm d'épaisseur.

Les neutrons lents sont produits par ralentissement dans un bloc de paraffine de dimensions indiquées dans la figure 1, ce qui donne des neutrons lents thermiques pour lequels les sections efficaces de capture sont maximales.

Les neutrons rapides sont obtenus en enlevant le bloc de paraffine et en soumettant l'échantillon à la source nue, à une distance de 0,5 cm.

Temps d'irradiation. — Comme dans nos expériences antérieures, nous avons fait des irradiations de 180 minutes, mais nous avons fait, en outre, des irradiations de 20 minutes pour voir si la vie moyenne des atomes radioactifs joue un rôle dans la rétention.

Ancien système d'irradiation



Nouveau système d'irradiation

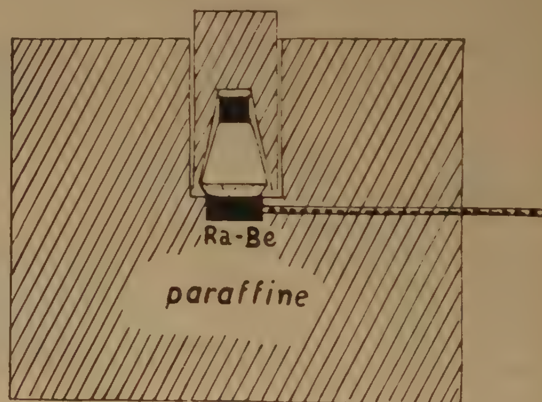


Fig. 1.

En effet, on sait que la vie moyenne des atomes radioactifs formés est proportionnelle au temps d'irradiation et peut se calculer par la formule :

$$\theta = \frac{1 - e^{-\lambda T}(\lambda T + 1)}{\lambda(1 - e^{-\lambda T})}$$

Les différences entre les vies moyennes augmentent avec le temps et il serait intéressant de voir si les différences éventuelles de rétention sont dans le même sens.

On trouve :

T	18 minutes	4,4 heures
20 minutes	8,8 minutes	10,3 minutes
180 minutes	25,8 minutes	83 minutes

Echantillons. — Les échantillons sont constitués par 50 cm³ de C_3H_7Br iso (bromure d'isopropyle) contenus dans un erlenmeyer en pyrex de 250 cm³ bouché de liège et recouvert lui aussi de paraffine pour l'irradiation aux neutrons lents. Le bromure d'isopropyle est fourni par la maison LIGHT de Londres et est utilisé sans purification ultérieure.

Détermination de la rétention. — Le brome atomique étant soluble dans l'eau, il suffit de laver le produit irradié par de l'eau distillée. La rétention sera donnée par le rapport de l'activité du liquide lavé au liquide non lavé. Elle indique le pourcentage de brome qui est resté à l'état lié.

Le lavage se fait par agitation mécanique pendant trois minutes du liquide irradié dans une quantité égale d'eau distillée. On laisse ensuite décanter les deux liquides non miscibles pendant trois minutes avant de commencer les lectures. Le lavage est fait 1 minute 45 secondes après la fin de l'irradiation. Les expériences antérieures ([1], [2], [3], [4], [5], [6]) ont montré qu'un seul lavage de trois minutes était suffisant, les lavages ultérieurs n'enlevant plus d'activité.

Par rapport aux expériences antérieures ci-dessus citées, nous devons signaler les modifications suivantes :

1. source : 2.400 millicuries au lieu de 1.400, ceci afin d'obtenir une activité suffisante aux courtes irradiations ;

2. distance source-échantillon : 8 mm de plexiglas au lieu de 8 mm plexi + 2 cm ; de paraffine dans le cas des neutrons lents ;

3. échantillon : 50 cm³ de produit dans un erlenmeyer de 250 cm³ à bouchon de liège. Cet erlenmeyer est recouvert d'un cylindre de paraffine creux. Anciennement, on avait un vase de BERLIN de 1 litre dans lequel était suspendu un cylindre de paraffine ;

4. lavage : avec 50 cm³ d'eau distillée, trois minutes dans l'erlenmeyer d'irradiation lui-même, ceci pour éliminer un éventuel effet de paroi qui aurait pu se produire si, comme auparavant, on transvasait d'abord le liquide irradié du vase de BERLIN dans un erlenmeyer.

Mesure des activités. — La mesure des activités se fait au moyen de compteurs G.M. pour liquide ; ces compteurs sont en verre à parois minces fournis par la 20th Century. L'objection qu'il pourrait y avoir un effet de paroi sur les compteurs a été écartée dans les travaux précédents. Ces compteurs sont réunis par l'intermédiaire d'un préamplificateur à des diviseurs enregistreurs électroniques fabriqués en nos laboratoires.

A partir du temps 0 qui marque la fin de l'irradiation, les activités sont mesurées de trois en trois minutes jusqu'à la soixantième minute et de quinze en quinze minutes jusqu'à la 420ᵉ.

Pour le temps d'irradiation et la source de neutrons que nous avons employés, la formation de l'isomère de 35 heures est négligeable ainsi que nous nous en sommes assurés.

On a évidemment toujours soustrait l'activité parasite. On n'a pas appliqué de corrections pour le temps de résolution des appareils. En effet, celui-ci est de l'ordre de 10^{-5} minutes et pour les activités que nous mesurons, les corrections sont largement comprises dans les limites de l'erreur expérimentale.

Calculs. — Les activités à l'origine sont calculées par la méthode intégrale qui découle de la formule de décroissance d'un corps radioactif.

Le nombre d'atomes qui meurent à un instant donné est :

$$C_t = \lambda \, Po \, e^{-\lambda t}$$

$$\int_{t_1}^{t_2} C_t \, dt = \lambda \, Po \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda t} \, dt = Po \, (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})$$

d'où :

$$Po = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C_t \, dt}{(e^{-\lambda t_1} - e^{\lambda - t_2})}$$

P_0 est le nombre d'atomes radioactifs présents au temps 0 et $\int_{t_1}^{t_2} c_t dt$ est ce qui est mesuré au compteur entre les temps t_1 et t_2.

Comme nous nous trouvons ici en présence de deux périodes, il faut attendre que la plus courte soit morte pour calculer la plus longue. Nous calculons donc le $c_{0\,4,4\,h}$ à partir des temps 180 à 420, le 18 minutes ne se marquant pratiquement plus après dix fois sa période.

On procède alors de même pour le 18 minutes, mais en soustrayant l'activité due au 4,4 heures, c'est-à-dire :

$$Po_{4,4\,h}\,(e^{-\lambda t'_1} - e^{-\lambda t'_2})$$

Pour le 18 minutes, le calcul se fait entre les temps 75 et 120 pour ne pas devoir appliquer la correction due à la transition isomérique :

$$Br_{4,4\,h} \xrightarrow{\gamma} Br_{18\,min.}$$

Les rapports d'activités et les rétentions données dans les tableaux sont les moyennes des résultats de six expériences au moins, l'erreur donnée est l'écart type moyen.

Les tableaux de résultats mentionnent également les valeurs de R_α. R_α est le rapport d'activités pour un temps d'irradiation infini et calculé d'après la formule donnée par KATZ [10] :

$$R_\alpha = R_T \frac{1 - e^{-\lambda_2 T}}{1 - e^{-\lambda_1 T}}$$

T = temps d'irradiation
R_T = rapport d'activités pour T
λ_1 = const. radioactive du 18 min.
λ_2 = » » du 4,4 h

Il est évident que, pour une énergie donnée des neutrons, et pour le liquide non lavé, R_α doit rester constant quel que soit le temps d'irradiation.

Résultats et discussions.

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

Nous attachons une grande importance aux rapports d'activités parce qu'ils sont déterminés pour chaque expérience séparément, ce qui élimine les erreurs expérimentales sur les activités vraies des deux isomères puisque l'on en fait le rapport. La rétention par contre, ne peut être déterminée nécessairement qu'à partir des activités obtenues dans deux expériences différentes.

Indépendamment de la vraie valeur des rétentions, on peut dire qu'une différence dans les rapports d'activités du liquide non lavé et lavé, entraîne nécessairement une différence dans la rétention des deux isomères. Et notre but est principalement de montrer qu'il existe une différence dans les rétentions sans nous précocuper outre mesure de la vraie valeur des rétentions. C'est pourquoi, afin de faciliter la discussion, nous avons introduit le nouveau rapport $\mathcal{R}$ qui est le rapport du rapport d'activités non lavé au rapport d'activité lavé : $\frac{R_{non\text{-}lavé}}{R_{lavé}} = \mathcal{R}$.

Si ce rapport $\mathcal{R}$ est différent de 1, cela signifie qu'il existe une différence dans le comportement des deux isomères.

Résumé des résultats

TABLEAU I

Rapports d'activités

T irrad.	Lents			Rapides		
	Non lavé	Lavé	$\mathcal{R}$	Non lavé	Lavé	$\mathcal{R}$
20 minutes :						
R_T	28,3 ± 0,4	27,6 ± 1,1	1	25,9 ± 0,8	30,8 ± 0,9	0,84
R	2,72 ± 0,04			2,50 ± 0,08		
180 minutes :						
R_T	7,4 ± 0,2	5,9 ± 0,4	1,3	6,7 ± 0,2	6,9 ± 0,2	1
R_α	2,78 ± 0,07			2,53 ± 0,09		

Rétentions

T irrad.	Lents		Rapides	
	18 minutes	4,4 heures	18 minutes	4,4 heures
20 minutes	0,58 ± 0,02	0,57 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,43 ± 0,004
180 minutes	0,65 ± 0,03	0,86 ± 0,02	0,72 ± 0,02	0,69 ± 0,02

Liquide non lavé. — 1. Le contrôle de nos expériences est réalisé par le fait que nous obtenons dans le liquide non lavé :

a) pour les neutrons thermiques : un rapport $R_{\alpha th} = 2{,}72$, valeur obtenue aussi bien pour une irradiation de 20 minutes que pour une irradiation de 180 minutes ;

b) pour les neutrons rapides : un rapport $R_{\alpha rap} = 2{,}50$ obtenu aussi bien pour l'une et l'autre irradiation ;

c) que le $R_{\alpha th} = 2{,}72$ est différent du $R_{\alpha rap} = 2{,}50$, ce qui est conforme à ce que l'on sait d'après les expériences antérieures de Capron et Katz *(loc. cit.)*, les neutrons plus énergétiques favorisant la formation du 4,4 heures à spin plus élevé que le 18 minutes.

Liquide lavé. — Les résultats obtenus avec le liquide non lavé prouvent que nous pouvons avoir confiance dans nos expériences, tant pour le liquide non lavé que pour le liquide lavé.

Or, nous constatons que :

a) $\mathcal{R}$ = I pour 20 minutes d'irradiation aux neutrons lents et pour 180 minutes d'irradiation aux neutrons rapides. Ceci semblerait dire avec Willard, qu'il n'existe pas de différence dans le comportement des deux isomères.

b) Cette conclusion est immédiatement infirmée par la fait que $\mathcal{R} = 0{,}84$ pour 20 minutes d'irradiation aux neutrons rapides et $\mathcal{R} = 1{,}3$ pour 180 minutes aux neutrons lents, ce qui impliquerait une différence dans le comportement des deux isomères.

Le fait de ne pas trouver de différence dans la rétention des deux isomères est attribué par Willard à la pureté du produit. Or, nous trouvons aussi que les rétentions sont égales dans certains cas avec un produit impur.

Devant une telle complexité de résultats contradictoires, nous n'osons pas tirer de conclusion définitive.

Pour répondre à cette question, il faudrait faire des expériences avec :

a) un produit pur ;

b) des temps d'irradiation encore beaucoup plus courts ;

c) avec une source beaucoup plus puissante.

Enfin, signalons, quant au lavage du produit, que nous avons toujours préféré laver à l'eau pure, tandis que Willard lave avec de l'eau additionnée de NaBr et Na_2SO_3. Il faudrait faire une étude comparative de ces conditions de lavage.

Signalons qu'il serait peut-être possible de trouver une paire isomérique où le rapport des périodes serait plus petit que dans le cas du brome. Ceci permettrait d'obtenir des conditions de plus grande similitude quant à leurs vies moyennes.

Nous voulons remercier l'Union Minière du Haut-Katanga qui a mis gracieusement à notre disposition la source de Ra-Be, ainsi que l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires grâce à qui cette recherche a pu être faite. Nous remercions également le Professeur Willard pour les très intéressantes discussions personnelles que nous avons eues avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Capron P. et Verhœve-Stokking A. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 336.
(2) Capron P., Crèvecœur E. et Faes M. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 349.
(3) Capron P. et Crèvecœur E. — *Bull. Cong. Nat. Sc. Brux.*, 1950.
(4) Libby W. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2523.
(5) Capron P. et Crèvecœur E. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **49**, 29.
(6) Capron P., Oshima Y. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1403.
(7) Rowland F. et Libby W. F. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1495.
(8) Chien J. et Willard J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4735.
(9) Capron P. et Crèvecœur E. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1843.
(10) Katz, Pease et Moody. — *Can. J. Phys.*, 1952, **30**, 476

RELATION ENTRE L'ÉLECTROLUMINESCENCE ORGANIQUE ET LA CONCENTRATION EN PRODUIT ACTIF

par André BERNANOSE et Paul VOUAUX
(Faculté de Pharmacie de Nancy)

Manuscrit reçu le 4-4-55

Les phénomènes d'électroluminescence organique obtenus au laboratoire ont été décrits dans des publications antérieures ([1], [2]) et tout récemment une explication du phénomène, à partir de la mécanique ondulatoire, a été proposée par l'un d'entre nous ([3]).

Nous avions montré en particulier ([2]) que, si la préparation de nos pellicules, dont le but est de rendre la cellulose hydrophobe, se prête au développement de la phosphorescence de la substance adsorbée ([4]), par contre l'électroluminescence peut

être observée même dans les cas où la structure du composé s'oppose à la phosphorescence.

Ce sont donc bien les propriétés de fluorescence qui jouent le rôle essentiel en électroluminescence et nous avons même admis (3), qu'il y avait lieu d'introduire le rendement de fluorescence dans le calcul de l'émission lumineuse. Ce rendement tient compte en effet des désactivations sans émission de lumière se produisant pour des raisons diverses et qui semblent devoir jouer de façon analogue en fluorescence et en électroluminescence.

courbe de même allure pour la fluorescence du produit sur papier, mais avec le maximum déplacé vers les concentrations plus élevées, ce qui traduit le fait naturel que les molécules fixées sur support solide se désactivent mutuellement moins facilement que lorsqu'elles sont en solution.

Mais ce qui est plus remarquable, c'est que le maximum de la courbe d'électroluminescence correspond précisément au maximum de la courbe de fluorescence de la pellicule (un point s'est montré toutefois aberrant, malgré que toutes les cellules aient été préparées dans des conditions identiques et aient subi un « vieillissement » sous tension jusqu'à stabilisation des caractéristiques).

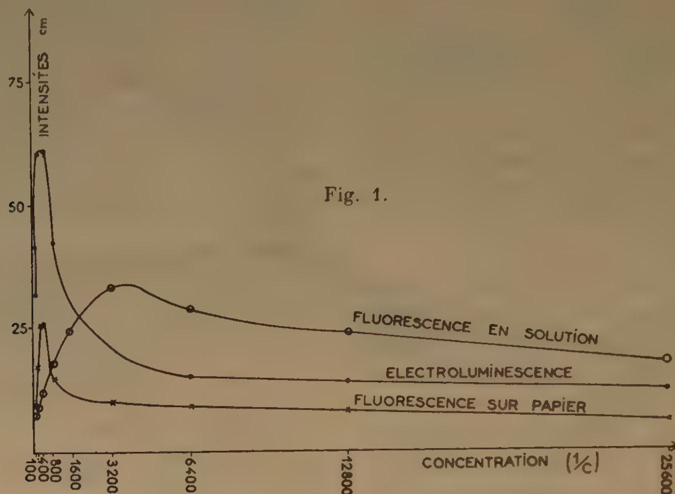


Fig. 1.

Nous avons donc été amenés à reprendre la quinacrine déjà utilisée (2), car donnant des pellicules dépourvues de phosphorescence, et à construire une série de cellules où seule la concentration des solutions de départ variait. Nous avons donc pu comparer en fonction de la concentration des solutions utilisées : la fluorescence des solutions, la fluorescence des cellules et les brillances en électroluminescence à 50 périodes sous 2.000 volts.

Les mesures de fluorescence se faisaient par excitation par un tube de 6 w SYLVANIA, derrière un verre de WOOD, tube alimenté sous tension stabilisée, dispositif qui s'est montré être très constant en fonction du temps (après 15 minutes de fonctionnement). Le photomultiplicateur recevait la lumière de fluorescence filtrée par un filtre interférentiel WILD (595 mμ) : le fluoroscope ainsi réalisé ne présente pratiquement aucune lumière parasite. La lumière d'électroluminescence était reçue directement.

La figure 1 fait apparaître les résultats obtenus.

On retrouve pour la fluorescence de la solution la forme classique avec maximum. On obtient une

Conclusion. — Il semble ainsi se dégager de ces expériences que, pour une même substance, les propriétés d'électroluminescence et de fluorescence, avec un support donné, sont directement liées l'une à l'autre et sensiblement proportionnelles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BERNANOSE A., COMTE M. et VOUAUX P. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 64.
BERNANOSE A. et VOUAUX P. — *Ibid.*, 1953, **50**, 261.
BERNANOSE A. et VOUAUX P. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, **20**, 962.
BERNANOSE A. et MARQUET G. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 255.
BERNANOSE A. — *Brit. J. appl. Physics*, 1954, suppl. 4, 54.
(2) BERNANOSE A. et MICHON F. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 622.
(3) BERNANOSE A. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 396.
(4) BERNANOSE A., COMTE M. et VOUAUX P. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 400.

DÉCOMPOSITION D'ACIDE OXALIQUE EN SOLUTION AQUEUSE AÉRÉE, SOUS L'INFLUENCE DE DOSES γ TRÈS ÉLEVÉES

par Ivan DRAGANIC (*)
(Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Physique
Centre d'Etudes nucléaires de Saclay)

Manuscrit reçu le 28-4-55

Au cours d'études systématiques sur la radiolyse de solutions aqueuses aérées d'acide oxalique dont le détail sera décrit ailleurs, nous avons étudié la relation entre la quantité de permanganate consommée dans le titrage des échantillons irradiés et les doses reçues par ceux-ci. Les irradiations ont été effectuées soit dans le réflecteur de piles à eau lourde (Zoé à Châtillon et P-2 à Saclay) soit à l'aide d'une source de 7 curies de ^{60}Co. Quelques irradiations ont utilisé la source de 27 curies du Centre National de la Recherche Scientifique. Les intensités variaient de 0,3 à 125 r/sec. Les titrages sont faits à chaud, la température au cours du titrage variant de 95° à 75° C. Les résultats obtenus indiquent la possibilité d'utiliser la radiolyse d'acide oxalique aqueux pour la dosimétrie des doses fortes où les dosimètres classiques sont inefficaces. Le rendement de la radiolyse, déterminé avec les rayonnements γ du ^{60}Co et vérifié pour les γ de la pile, est :

$$G_{H_2C_2O_4} = 4{,}9 \pm 0{,}4 \text{ sur la base de } G_{Fe^{2+}} = 15{,}6$$

Pour des concentrations de 50 à 700 mM/l et des doses allant jusqu'à 7.10^7 rep, nous n'avons constaté aucune influence sur le rendement ni de l'oxygène présent, ni de la concentration de l'acide irradié. Dans les deux cas, un éventuel effet doit être inférieur à la dispersion maximum des valeurs obtenues, soit ± 7 %.

Ajoutons que pour les solutions diluées, nous avons remarqué l'influence de H_2O_2, formée à partir de l'oxygène dissous, sur les résultats des titrages. Cet effet est très net à la concentration de 1 mM/l de $H_2C_2O_4$ et pour des doses inférieures à 2.10^5 rep, mais il disparaît lorsque la concentration de l'acide et la dose absorbée augmentent.

La décomposition de 40 à 50 % de l'acide initial est souhaitable pour obtenir une précision supérieure à 10 %. Entre les concentrations de 50 et 700 mM/l de $H_2C_2O_4$, le système est particulièrement indiqué pour la dosimétrie dans les piles, les doses allant de 1.10^6 à 50.10^6 reps.

Je remercie M. J. Guéron et M. J. Sutton pour leurs conseils, ainsi que le Commissariat à l'Energie Atomique pour les moyens de travail mis à ma disposition.

(*) Boursier de l'Institut « Boris Kidritch », Belgrade (Yougoslavie).

BIBLIOGRAPHIE

A. H. Cottrel, *Métallurgie structurale théorique*, traduit par A. Saulnier, éditeur Dunod, 350 pages, 1955.

La *Métallurgie théorique* de A. H. Cottrel doit être regardé comme un livre de base pour ceux qui veulent s'initier à la physique des métaux. Ce livre, par la clarté de ses exposés et les problèmes qui y sont abordés, répond à une lacune.

La métallurgie est restée encore pour une part bien empirique, ceci d'ailleurs en raison même de l'importance de ces développements pratiques ; aussi doit-on se féliciter du retentissement qu'a eu le livre de M. A. H. Cottrel qui montre comment le problème de la connaissance scientifique des métaux et des alliages doit être abordé. Il ne s'agit encore que d'une tentative ; celle-ci, il faut le reconnaître, est bien heureuse et mérite d'être répandue.

R. Audubert.

A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Electromagnétisme*. Masson, éditeur, 1955.

C'est la matière de ses cours du Collège de France, en 1952-53 et 1953-54, que le Professeur Lichnerowicz nous présente aujourd'hui en un ouvrage en deux parties.

La première traite de la relativité générale. Le problème de Cauchy y est longuement étudié, d'abord dans le cas gravitationnel pur, puis dans le cas où il existe un champ électromagnétique d'où il résulte que la gravitation satisfait à un schéma de propagation par ondes. Les développements aboutissent à une prolongation originale de l'auteur, constituant une hydrodynamique relativiste des fluides visqueux incompressibles.

La deuxième partie est consacrée aux deux grandes classes de théories unitaires sous leurs formes les plus au point. La théorie pentadimensionnelle étudiée ici est celle que l'auteur a proposé d'appeler théorie de Jordan-Thiry. Les équations du champ qui sont parfaitement analogues aux équations d'Einstein du cas gravitationnel de la relativité générale posent le problème très délicat de l'interprétation physique des grandeurs géométriques introduites.

Signalons, pour terminer, que la lecture de l'ouvrage suppose connus uniquement les résultats de la relativité restreinte, les premières notions d'analyse tensorielle et le mode de raisonnement de la méthode du repère mobile.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon - France.

5ème RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
des 31 Mai, 1er, 2 et 3 Juin 1955

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

(1ère Partie)

La Société de Chimie Physique a bénéficié, pour l'organisation de sa Réunion de 1955, de subventions du Haut-Commissariat à l'Energie Atomique, de la Direction des Relations Culturelles du Ministère des Affaires Etrangères et des organismes suivants :

à titre de membres bienfaiteurs :

UNION DES INDUSTRIES CHIMIQUES.
HOUILLÈRES DU NORD ET DU PAS-DE-CALAIS.
SOCIÉTÉ KODAK-PATHÉ.

à titre de membres d'honneur :

COMPAGNIE L'AIR LIQUIDE.
COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE.
COMPAGNIE FRANÇAISE DES MATIÈRES COLORANTES.
COMPAGNIE PÉCHINEY.
ETABLISSEMENTS KUHLMANN.
OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE.
SOCIÉTÉ SOLVAY ET Cie.

à titre de membres participants :

BATAAFSCHE PETROLEUM (AMSTERDAM).
CHAMBRE SYNDICALE DES PRODUCTEURS DE CHARBONS ACTIFS.
CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE DES LIANTS HYDRAULIQUES.
COMPTOIR D'ETUDES DES MATIÈRES PLASTIQUES.
ESSO STANDARD.
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE.
MANUFACTURE DE GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY ET CIREY.
OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES DE L'AÉRONAUTIQUE (O.N.E.R.A.).
SOCIÉTÉ D'ETUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE.
SOCIÉTÉ DES PÉTROLES SHELL-BERRE.
SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC.

Nous leur renouvelons ici l'expression de nos sentiments de profonde gratitude.

REMARQUES SUR L'ÉVOLUTION RÉCENTE DE LA CHIMIE DES RADIATIONS DES SOLUTIONS AQUEUSES

par M. HAISSINSKY
(Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 4-5-55

Certains d'entre nous ont participé, il y a cinq ans, au colloque sur la chimie des radiations, organisé à Paris à l'occasion du cinquantenaire de la découverte du radium. Il paraît alors tentant de jeter un regard rapide sur le chemin parcouru depuis lors, sur les progrès réalisés et les échecs subis. Mais une présentation même sommaire de cette évolution serait trop longue et incompatible avec le temps disponible. Je me limiterai, par conséquent, à quelques remarques en essayant de montrer que le bilan total de la chimie des radiations pendant cette période est réconfortant et doit nous inspirer confiance pour avancer vers de nouveaux buts.

Tout d'abord, les moyens de travail des radiochimistes se sont considérablement développés et amplifiés. Presque la totalité des recherches avant 1950 ont été réalisées soit avec des rayons X fournis par des générateurs de quelques dizaines à 200 kV, soit avec les rayons γ de quelques centaines de millicuries de Ra, soit, plus rarement, avec les rayons α du radon. Depuis, on utilise couramment des dizaines et des centaines de *curies* de Rd-Co pour les rayons γ, des bétatrons et des accélérateurs de dizaines de *MeV* pour les rayons X, les hélions, les deutons et les électrons, des sources intenses de radioéléments artificiels, tels que le tritium, Rd-P, Rd-Sr, etc., pour les rayons β, etc. Le polonium, tenu longtemps à l'écart de la chimie des radiations, a été « rehabilité », et des résultats intéressants ont été déjà obtenus à l'aide de cette source naturelle de rayons α. Enfin, le nombre de pays, où l'on peut disposer de réacteurs nucléaires, va en croissant, bien qu'à mon sens, ceux-ci ne soient pas encore suffisamment exploités pour les études des irradiations de liquides et de solutions.

Cet accroissement de moyens a conduit à une augmentation manifeste du nombre des laboratoires et des chercheurs qui se consacrent à la chimie des radiations et à l'extension de celle-ci à des domaines peu explorés auparavant : actions sur les métaux, les semi-conducteurs et les sels à l'état solide, polymérisations, réticulations et dépolymérisations, luminescence et scintillateurs, dosimétrie chimique, etc. On notera cependant à ce propos que relativement peu d'expérimentateurs s'intéressent actuellement aux réactions radiochimiques des gaz et que les recherches sur les solutions colloïdales sont très rares.

Mais ce qu'il faut surtout considérer comme une contribution positive au bilan, ce sont l'amélioration des méthodes de travail, le passage du qualitatif au quantitatif, de la seule mesure du rendement à la cinétique, et à l'établissement d'un bilan correct des transformations, l'étude approfondie d'un système donné sous des conditions très variées, la « compétition » coopérative de divers laboratoires pour l'éclaircissement d'un sujet donné par des rayonnements et des moyens techniques différents ; ce qui permet souvent de compléter et de contrôler les observations, de mieux les comprendre ou de mieux saisir les difficultés qu'elles présentent, même si les lignes de départ et les interprétations sont différentes.

Un aspect très réconfortant de la chimie des radiations est, enfin, son intégration dans la chimie-physique générale, acquise grâce à l'osmose qui s'est établie entre elle et la photochimie, la cinétique chimique, l'électrochimie, les études sur les polymérisations, les ultra-sons, les échanges isotopiques, l'effet Szilard et Chalmers, etc. En même temps, les progrès réalisés en radiobiologie, en partie par suite de la fécondité des nouvelles méthodes employées en chimie des radiations, ont considérablement approché les deux branches l'une de l'autre.

Si maintenant nous envisageons les résultats obtenus, il pourrait paraître qu'à part les connaissances empiriques qui ont énormément et incontestablement augmenté, au lieu d'avancer, nous avons plutôt reculé, puisque les phénomènes fondamentaux de la radiolyse des liquides qui paraissaient alors assez simples, clairs et non controversés, présentent maintenant une complexité parfois décourageante et sont l'objet de théories souvent contradictoires. Je pense cependant que même à ce point de vue la situation n'est pas mauvaise : si les données déjà accumulées et les expériences en cours de réalisation

ne permettent pas plus ou moins rapidement d'atteindre une synthèse heureuse des diverses théories, il est probable qu'elles réduisent finalement les contradictions essentielles de celle-ci à des divergences *formelles* ou à des différences de langage qui ne pourraient pas troubler outre mesure l'expérimentateur. Je vais essayer de justifier cet optimisme en examinant rapidement quelques points, pour lesquels les difficultés rencontrées semblent les plus sérieuses et dont la solution est suffisamment mûre pour être entrevue.

Je crois que tout le monde est à peu près d'accord pour reconnaître que la chaîne radicalaire théorique initiée par WEISS en 1944 et propagée par LEA, GRAY, ALLEN, BURTON, DAINTON et d'autres physiciens et chimistes a subi une certaine coupure à la réunion de la Faraday Society à Leeds en 1952. Il est apparu alors clairement que la théorie devait être amendée ou complétée, tout en conservant la base d'un mécanisme radicalaire. Les divers travaux entrepris en vue de la modifier peuvent se diviser en deux groupes. Certains auteurs essaient de faire une analyse théorique plus profonde et plus complète des *actes physiques primaires* que subit le solvant : les ionisations et les excitations, la distribution, le transfert et la diffusion des charges, les interactions de celles-ci avec le solvant, etc. Les résultats jusqu'ici obtenus par cette voie, qui est assurément la plus logique mais aussi la plus difficile, sont effectivement peu concluants, d'après l'avis même des physiciens qui la pratiquent.

De leur côté, les radiochimistes cherchent pour la plupart à dégager des données expérimentales des schémas phénoménologiques intéressant les produits chimiques primaires formés, radicalaires et moléculaires, quitte d'en déduire ensuite l'image des actes physiques qui les justifieraient. Ce groupe de recherches comprend les hypothèses principales suivantes.

A. Dans la théorie initiale, on admettait que les produits primaires de la radiolyse de l'eau sont de nature purement radicalaire :


$$H_2O \rightsquigarrow H + OH \quad (R) \qquad (1)$$

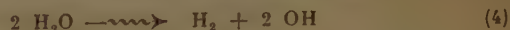
La théorie d'ALLEN a ajouté d'abord ([1]) à cette réaction (R) un deuxième processus dont l'importance relative serait constante pour une densité d'ionisation donnée :


$$2\,H_2O \rightsquigarrow H_2 + H_2O_2 \quad (F) \qquad (2)$$

et plus récemment ([2]) encore un troisième :


$$2\,H_2O \rightsquigarrow 2\,H + H_2O_2 \quad (E) \qquad (3)$$

B. En invoquant l'inertie chimique, du moins apparente, de l'hydrogène dans la radiolyse des solutions aqueuses, HAISSINSKY et MAGAT ont exprimé l'hypothèse ([3]), selon laquelle les produits primaires seraient :


$$2\,H_2O \rightsquigarrow H_2 + 2\,OH \qquad (4)$$

LAIDLER a adopté récemment ([4]) un point de vue très voisin. Expérimentalement, on devrait s'attendre d'après la théorie *A* à une constance des rendements de l'hydrogène et de l'eau oxygénée, lorsque ces produits sont protégés par des solutés appropriés contre l'action des radicaux libres et à une constance de l'hydrogène seul, selon la théorie *B*. Or, si l'on examine les résultats expérimentaux les plus récents, plus particulièrement ceux d'ALLEN lui-même, de ses collaborateurs et de HART ([5]) obtenus avec les rayons γ et ceux de LEFORT ([6]) et de COTTIN et LEFORT obtenus avec les rayons α naturels et qui seront présentés à ce colloque, on s'aperçoit d'une part que la distinction ancienne entre les effets de ces deux types de rayonnements, considérés comme des cas extrêmes d'une variation continue, reste toujours valable et que, d'autre part, le rendement en eau oxygénée est bien moins constant que celui de l'hydrogène. En laissant de côté les rayonnements à densité d'ionisation intermédiaire, on aboutit en effet aux conclusions suivantes :

1. le rendement moléculaire en H_2 est effectivement constant pour les rayons α de sources naturelles, indépendamment des conditions du milieu, $G = 1{,}7$ environ ;

2. ce rendement est beaucoup plus petit pour les rayons γ et X et sa constance est beaucoup moins rigoureuse ; G varie entre 0,24 et 0,9 ;

3. Il est difficile d'admettre une constance de rendement en H_2O_2 tant pour les rayons α que pour les rayons γ ; pour les deux espèces de rayonnements, on trouve des valeurs de G qui varient entre 0,2 (pour les α, 0,3) et 1,1.

Ainsi, l'expérience vérifie pour la production de l'hydrogène par les rayons α la conclusion des deux théories qui est pratiquement la même dans ce cas, mais est en contradiction avec la théorie d'ALLEN en ce qui concerne l'eau oxygénée et probablement aussi l'hydrogène produit par les rayons γ, et avec l'hypothèse de HAISSINSKY et MAGAT sur ce dernier point. Les rendements en H_2 sont, de plus, généralement inférieurs à ceux que cette hypothèse laisse prévoir.

On pourrait essayer d'écarter l'argument de la variabilité du rendement moléculaire en H_2O_2 en invoquant l'instabilité de cette molécule et sa réactivité catalytique en présence d'impuretés éventuelles, non décelables. D'une façon plus générale, le mécanisme radicalaire avec les réactions de compé-

tition qu'il comporte est suffisamment souple pour pouvoir sauvegarder, si l'on y tient, l'une ou l'autre hypothèse à l'aide de processus secondaires, ou en adaptant la notion « moléculaire » aux données expérimentales. Je ne vois cependant pas ce que l'on y gagnerait. Elles ne peuvent pas changer les conclusions expérimentales qui viennent d'être indiquées et lesquelles, sans être définitives, deviennent de plus en plus probables. L'expérimentateur sait désormais qu'il peut *a priori* admettre un rendement moléculaire constant pour l'hydrogène produit par les rayons α dans des conditions très variées, mais qu'il doit, par contre, effectuer des mesures appropriées dans chaque cas particulier pour en déduire la quantité d'eau oxygénée formée ou consommée au cours de la réaction.

On peut espérer que l'élargissement de nos connaissances expérimentales obtenu par des études systématiques du rôle des divers facteurs, comme celles réalisées par exemple dans l'œuvre remarquable de Hart sur l'acide formique (7), conduise à restreindre de plus en plus les degrés de liberté laissés aux interprétations et aboutisse à l'élaboration de schémas plus satisfaisants, mais l'intérêt de ceux-ci, sans méconnaître leur importance, sera plutôt de caractère académique.

Une autre question non encore éclaircie en chimie des radiations dont l'aspect expérimental est cependant clair, est la réduction par les radicaux OH. Nous avons formulé avec Lefort cette hypothèse (8) en notant, d'une part, la prédominance des réactions d'oxydation par les radiations ionisantes et, d'autre part, le nombre limité des cas, où les radiochimistes et les radiobiologistes ont cru nécessaire de recourir à des mécanismes faisant intervenir les atomes H. Ces deux constatations restent toujours valables, à condition de considérer que les systèmes comprenant des molécules organiques peuvent produire sous l'action des radiations des radicaux réducteurs secondaires que l'on ne doit pas confondre avec ceux provenant du solvant. Un bel exemple en a été donné par Mme Vermeil et Cottin (9) sur la réduction du sulfate ferrique en solution acide désaérée contenant des hydrocarbures. D'autres en seront cités par Stein au cours de ce colloque.

Avec Coche, nous avons montré récemment (10) que l'on peut réduire à l'anode par électrolyse par étincelle des composés tels que les nitrates et la phénanthroline ferrique dans des conditions où ceux-ci ne réagissent pas avec l'eau oxygénée. Ce résultat indique qu'il se forme à l'anode un intermédiaire autre que H_2O_2, probablement le radical OH, capable de réduire des oxydants forts. On sait que Evans et Uri ont utilisé l'hypothèse sur la réduction par ce radical pour interpréter la cinétique de la photo-oxydation de l'eau par les ions cériques (11).

Un certain nombre de radiochimistes préfère cependant d'attribuer avec Weiss (12) la prédominance des oxydations radiochimiques au radical-ion H_2^+. Je ne reviendrai pas ici sur les objections qui ont été formulées (13) contre cette hypothèse, parmi lesquelles la plus grave est le fait que le radical H_2^+ est complètement ignoré en électrochimie, où par exemple les atomes H diffusant à travers une cathode de Pd réduisent une solution *acide* de $Fe_2(SO_4)_3$ qui se trouve à l'extérieur de la cellule électrolytique.

Mais ici encore, quel que soit le mécanisme que l'on sera amené à adopter pour les réductions, nos connaissances empiriques sont déjà suffisamment avancées pour pouvoir affirmer que celles-ci constituent des événements plutôt rares en chimie des radiations et pour les prévoir, du moins pour la plupart des composés minéraux.

La situation est moins nette pour l'irradiation de composés organiques par suite de la possibilité déjà mentionnée de formation de radicaux réducteurs en l'absence d'oxygène et de peroxydes ayant parfois un comportement analogue à celui de H_2O_2, en présence de ce gaz. La distinction ici entre oxydation et réduction n'est d'ailleurs pas toujours sans ambiguïté. Une illustration de ces difficultés et de la confusion qui peut en résulter est présentée par les colorants du type quinone et autres. Selon certains auteurs, ces composés seraient réduits par les radiations malgré leur potentiel d'oxydo-réduction très bas. Les travaux très soigneux de Collinson (14) sur le bleu de méthylène ont cependant montré qu'en solution aérée, ce composé est irréversiblement oxydé, tandis qu'en l'absence d'oxygène, la réduction réversible est partielle et accompagnée d'une oxydation. Il est donc probable que la dégradation oxydative initiale conduise à la formation de produits intermédiaires, radicaux organiques ou H atomique, auxquels on doit attribuer la réduction consécutive.

On doit reconnaître que le rôle de l'oxygène en chimie des radiations n'est pas encore bien compris. Je rappelle qu'il y a une dizaine d'années, Loiseleur et Latarjet ont attiré l'attention (15) sur le rôle radio-sensibilisateur considérable de ce gaz. Ils l'attribuèrent à une « activation » sous l'effet des rayonnements, sans toutefois préciser en quoi consiste celle-ci. Les théories radicalaires l'interprètent depuis en admettant généralement la formation du radical HO_2, agent oxydant ou réducteur selon les conditions du milieu. C'est en invoquant l'intervention de ce radical que l'on avait expliqué par exemple certains effets prolongés, la dégradation de polymères, la décoloration de substances colorantes, etc. Dans certains cas toutefois, les résultats s'interprètent aussi bien, sinon mieux en admettant

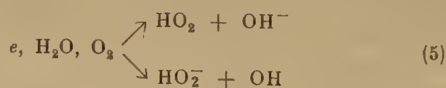
la fixation de la molécule O_2 sur un radical organique R en donnant RO'_2, au lieu de la combinaison $H + O_2$.

A l'occasion d'un autre colloque, nous avons exposé avec LEFORT ([16]) les difficultés que rencontrent toutes les théories actuelles dans l'interprétation quantitative des effets des radiations sur les solutions contenant de l'oxygène. Ici, je voudrais suggérer une idée qui permettrait peut-être d'aborder le problème d'un point de vue nouveau.

Tant en chimie des radiations qu'en photochimie et chimie générale, on considère les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'oxygène en solution aqueuse identiques à celles du gaz libre. Il y a cependant des raisons pour penser qu'il n'en est pas ainsi. La molécule O_2 par suite de sa structure électronique particulière avec deux électrons non couplés pourrait devenir dans l'eau plus labile, plus réactive par interaction avec les molécules polaires du solvant, même en l'absence de tout agent extérieur.

Je n'ai trouvé jusqu'ici aucun argument expérimental décisif en faveur de cette supposition. On sait bien que les phénomènes d'auto-oxydation sont plus rapides et plus prononcés dans l'eau qu'à l'état solide, mais il est difficile d'en tirer des conclusions sûres, puisque les réactions avec les solides sont limitées généralement par la vitesse de diffusion. La seule observation intéressante que je connaisse à ce sujet est due à SILVESTRONI ([17]), qui a étudié la réduction sur une cathode à gouttes de mercure de l'oxygène dissous dans l'eau et de l'oxygène se trouvant seulement à la surface du solvant. Les polarogrammes sont nettement différents dans les deux cas et conduisent à admettre une différence énergétique entre les deux états du gaz qui serait de l'ordre de 1,1 eV, l'oxygène dissous étant plus facilement réductible. La différence entre celui-ci et l'oxygène entièrement libre pourrait être encore plus grande.

Si l'on admet cette activation par le solvant, il serait raisonnable de supposer que ce processus est beaucoup plus accentué en présence d'un électron thermique provenant de la radiolyse de l'eau. On peut penser notamment à la formation d'un complexe activé [H_2O, O_2, e] ou [électron hydraté-O_2] dont la dissociation donnerait lieu à des produits oxydants selon des réactions de types :



$$e,\ H_2O,\ O_2 \begin{cases} \nearrow HO_2 + OH^- \\ \searrow HO_2^- + OH \end{cases} \qquad (5)$$

Si le gain d'énergie par la solvatation de l'oxygène est d'un eV environ, et que l'électron acquiert, d'après le calcul de PLATZMAN ([18]), une énergie cinétique de 2 à 3 eV par son interaction avec le milieu polaire, les deux réactions sont associées à une diminution d'enthalpie libre de 2,5 eV environ. Elles seraient donc énergétiquement possibles et dans l'une et l'autre, on aurait la formation de trois équivalents du radical OH (en admettant, comme dans le mécanisme de HABER et WEISS, cette équivalence pour HO_2).

Il n'est pas nécessaire d'admettre que le mécanisme (5) est exclusif, il est plus probable qu'il soit en compétition, d'une part, avec les processus de capture électronique qui ont lieu en l'absence d'oxygène et, d'autre part, avec les réactions de fixation de celui-ci par des radicaux et d'autres intermédiaires ayant une affinité pour ce gaz. Avec M. BERTHIER, nous essayons actuellement de calculer l'ordre de grandeur des effets quantitatifs auxquels on doit s'attendre d'après cette hypothèse et il est pour le moment prématuré de s'y étendre davantage. Je citerai seulement deux exemples de travaux poursuivis actuellement dans notre laboratoire, dont l'un semble montrer que l'oxygène se fixe sur un intermédiaire sans passer par HO_2, et l'autre, au contraire fait intervenir celui-ci mais élimine sa formation à partir d'hydrogène atomique.

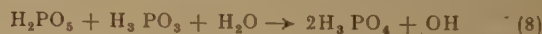
Selon les mesures de COTTIN ([19]), le rendement initial de l'oxydation de l'acide phosphoreux par les rayons γ de Rd-Co en solution aqueuse contenant de l'air aux pH voisins de 4 est très élevé, la valeur de G pouvant atteindre au moins 35 (ce qui correspond à 70 en équivalents). Il s'agit évidemment d'une réaction en chaîne, dont on ne voit cependant pas un mécanisme qui serait dû à HO_2 ou H_2O_2. Mais si l'on suppose que la molécule O_2, labilisée dans l'eau, s'additionne directement à un dérivé de P^{IV}, produit sous l'action du radical OH sur H_3PO_3, on peut imaginer la chaîne suivante avec régénération de OH :



$$H_3PO_3 + OH = H_2\dot{P}O_3 + H_2O \qquad (6)$$



$$H_2\dot{P}O_3 + O_2 = H_2PO_5 \qquad (7)$$



$$H_2PO_5 + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + OH \qquad (8)$$

La terminaison se ferait soit par l'action d'un radical OH sur H_2PO_3, réaction qui a lieu probablement en l'absence d'oxygène :

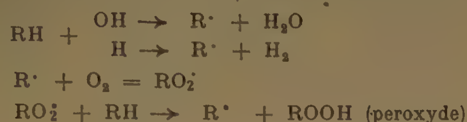


$$H_2PO_3 + OH = H_3PO_4 \qquad (9)$$

soit par une destruction catalytique des radicaux OH par une formation transitoire d'acide perphosphorique ([20]).

En étudiant la réduction de l'*o*-phénanthroline ferrique par les rayons γ, PUCHEAULT et LEFORT ont montré ([21]) que l'effet prolongé observé dans ce cas sur les solutions aérées doit être attribué à la

formation d'un peroxyde de la phénanthroline. Ils ont constaté, de plus, que le rendement en l'absence d'oxygène est le même qu'en sa présence, effet prolongé dû au peroxyde exclu, qu'il est indépendant des concentrations des produits présents dans la solution et que le rendement en peroxyde est le même en irradiant la phénanthroline libre seule ou la ferrine en présence d'un excès de la base. En poursuivant l'étude cinétique de ces réactions, Pucheault a montré que ces résultats ne sont pas compatibles avec l'équation cinétique que l'on établit à l'aide de la chaîne habituelle de formation de peroxydes :



$$RH + \begin{cases} OH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \\ H \rightarrow R^{\cdot} + H_2 \end{cases}$$

$$R^{\cdot} + O_2 = RO_2^{\cdot}$$

$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + ROOH \text{ (peroxyde)}$$

Ils peuvent, par contre, s'interpréter en admettant l'attaque de RH par HO_2 avec formation d'un peroxyde, à condition que le radical HO_2 ne soit pas formé aux dépens de l'atome H qui aurait déjà lui-même une action réductrice.

Si ces expériences sont favorables à l'hypothèse exprimée par l'équation (5), la solidité de celle-ci doit évidemment être prouvée en la vérifiant sur d'autres solutions aérées déjà étudiées ou dont l'étude est à entreprendre.

Mon intention n'étant pas de donner un aperçu complet de l'évolution de la chimie des radiations, je ne m'arrêterai pas sur les difficultés cinétiques que présente celle-ci et qui sont en partie liées à notre connaissance très imparfaite des distributions des fragments du solvant provenant de la radiolyse. Tous les radiochimistes les ont plus ou moins éprouvées et plusieurs ont particulièrement attiré l'attention sur elles et les ont discutées ([22]).

Il semble néanmoins, en conclusion, que malgré ces difficultés, malgré les controverses et bien que la nature précise des actes élémentaires nous échappe encore, la chimie des radiations des solutions aqueuses ne se porte pas trop mal. Pour ma part, je ne pense pas qu'il serait fructueux de continuer à considérer le mécanisme primaire comme le motif principal de nos préoccupations. Sans le perdre de vue, il serait plutôt temps d'étendre systématiquement le domaine des investigations à de nouveaux composés, de plus en plus complexes, à de nouveaux solvants et à de nouveaux problèmes. Ceci, d'une part, permettrait de diminuer encore davantage l'écart entre la chimie des radiations et la radiobiologie, et faciliterait sans doute, d'autre part, une compréhension progressive, de plus en plus satisfaisante, des phénomènes fondamentaux.

———

BIBLIOGRAPHIE

(1) Allen A. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 79.
(2) Allen A. — *Rad. Research*, 1954, **1**, 85.
(3) Haissinsky M. et Magat M. — *C. R.*, 1951, **233**, 954.
(4) Laidler K. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1740.
(5) Schwarz H. et Allen A. — *J.A.C.S.*, 1955, **77**, 1324.
Schwarz H. Losee J. et Allen A. — *Ibid.*, 1954, **76**, 4693.
Sworski T. — *Ibid.*, 4687 ; *Rad. Research*, 1955, **2**, 26.
Hart E. — *Ibid.*, 33.
(6) Lefort M. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 351.
(7) Hart E. — *J.A.C.S.*, 1951, **73**, 68 ; 1954, **76**, 4198, 4312 ; *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 594 ; *Rad. Research*, 1954, **1**, 53.
(8) Haissinsky M. et Lefort M. — *C. R.*, 1950, **230**, 1156.
(9) Vermeil C. et Cottin M. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 24.
(10) Haissinsky M. et Coche M. — *Ibid.*, 581.
(11) Evans M. et Uri N. — *Nat.*, 1950, **166**, 602.
(12) Weiss J. — *Ibid.*, 1950, **165**, 728.
(13) Haissinsky M. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 133.
Haissinsky M. et Lefort M. — *Colloque Transformat. Radioch.*, 1953, Milan-Rome.
Abel E. — *Z. Phys. Chem.*, 1953, **201**, 108.
Lefort M. — *Actions Chim. Biol. des Radiat*,. **1**, 1955, 95, édit. Masson, Paris.
(14) Collinson E. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **1**, 2285.
(15) Loiseleur J., Latarjet R. et Caillot T. — *C. R.*, 1941, **213**, 730.
Loiseleur J. et Latarjet R. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, **24**, 172.
(16) Haissinsky M. et Lefort M. — Référence 13.
(17) Silverstroni P. — *Ricerca Scient.*, 1950, **20**, 1291.
(18) Platzman R. — *Basic Mechan. in Radiobiol.*, 1953, Washington.
(19) Cottin M. et Haissinsky M. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 135.
Cottin M. — En préparation.
(20) Pucheault J. et Lefort M. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 196, 580.
(21) Haissinsky M. — Référence 13.
(22) Weiss J. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 161.
Schwarz H. et Allen A. — Référence 5.
Pucheault J., Lefort M. et Haissinsky M. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 286.
Haissinsky M. — Référence 13.

———

DISCUSSION

M. Héring. — M. Haissinsky pourrait-il préciser la différence faite par Platzman entre H_2O^- et l'électron (négatif) hydraté.

M. Haissinsky. — La formation d'un ion défini H_2O^- qui se décomposerait en H + OH^-_{aq} est, selon Platzman, en contradiction avec le principe de Franck-Condon. L'auteur admet donc que l'électron après thermalisation continue à se déplacer sur des distances relativement grandes dans le solvant en acquerrant une énergie d'interaction dipolaire. Ce n'est qu'après solvatation que l'électron e_{aq} pourrait produire la décomposition d'une molécule d'eau. Cette distinction est très importante, puisque l'électron restant libre pendant un temps relativement long pourrait éventuellement réagir avec une molécule d'un corps dissous, rencontrée sur son chemin.

M. Stein. — Je voudrais rapporter brièvement quelques expériences qui ont peut-être une incidence sur la question d'un état lié stable de l'électron dans l'eau. Lorsque l'on distille du potassium en l'absence totale d'oxygène dans le vide, qu'on le refroidit à 0° C et qu'on le fait réagir sur l'eau ou sur une solution de KOH en dessous de 0° C, la solution qui en résulte (non gelée) possède une bande d'absorption très nette à environ 930 μ. Cette bande baisse d'intensité selon un processus thermique. Si l'on ajoute O_2, la bande disparaît beaucoup

plus rapidement. Si toute l'expérience est conduite sur une surface refroidie avec de l'air liquide, il en résulte une couche glacée d'un bleu intense stable. Des phénomènes analogues ont été observés dans le méthanol et l'éthanol. On pourrait les interpréter comme une indication d'un état dans lequel l'électron est lié par environ 25 Kcal/mole, si l'on suppose en vérité que les observations précédentes puissent s'interpréter sur la base d'une concentration stationnaire d'électrons solvatés, e_{aq}. Avec M. Barelli, nous avons essayé de calculer les états de liaison possibles d'un électron dans l'eau et nos conclusions sont qu'en plus de l'état e_{aq} mentionné au-dessus (qui correspond peut-être à l'état de liaison postulé par Farkas et Farkas en photochimie), il y a aussi un état $H_2O^-_{aq}$ qui serait cependant assez instable vis à-vis de la décomposition en $OH^-_{aq} + H_{aq}$.

En ce qui concerne le travail d'Haissinsky et celui d'Hickling, il n'est pas impossible que l'électrolyse avec des électrodes placées dans la phase gazeuse soit en fait très analogue aux effets des radiations puisqu'elle peut être due à des particules chargées accélérées. S'il en est ainsi, les preuves obtenues grâce à de telles expériences ne permettraient pas de tirer des conclusions sur les phénomènes réellement créés à l'électrode, et on ne pourrait pas supposer que ces effets ne soient dus par exemple qu'aux radicaux OH.

M. Magat. — Je voudrais faire trois remarques, dont une se rapporte à ce que vient de dire M. Haissinsky et deux sont plus générales.

1. L'hypothèse que la molécule d'oxygène est déformée par le champ électrostatique du milieu, pourrait peut-être être envisagée pour l'oxygène dissous dans l'eau. Elle me paraît plus difficile à soutenir dans le cas de solvant non polaire (CCl_4 par exemple). Or le rôle et le mode de réaction d'oxygène est très analogue dans les deux cas.

2. On utilise actuellement le terme d'oxydation pour caractériser un très grand nombre de réactions très différentes quant à leur mécanisme et leurs conséquences chimiques, transfert d'électron, changement d'état de valence, abstraction d'atomes d'hydrogène, fixation d'atomes d'oxygène. Il en résulte une très grande confusion et l'apparition de pseudo-problèmes.

Ainsi par exemple s'il s'agit de réactions de transfert de charge, on classe les radicaux en oxydant ou réducteur selon que leur affinité électronique est plus grande ou plus petite que celle du substrat. S'il s'agit, par contre, d'une abstraction d'hydrogène, suivie ou non d'une fixation d'oxygène, la propriété importante du radical R c'est l'énergie de la liaison entre le substrat S et l'hydrogène, la réaction $SH + R \rightarrow RH + S$ (I) exothermique ou athermique, exigera une faible énergie d'activation et sera donc rapide. Si c'est au contraire la liaison S — H qui est la plus forte, la réaction (I) sera endothermique et donc relativement lente. On ne peut donc classer les radicaux en oxydant et réducteur et s'attendre à ce que cette classification soit valable pour différents types de réactions et différents substrats. Je pense que l'on gagnerait beaucoup en clarté en renonçant aux termes trop généraux d'oxydation et de réduction et en introduisant des termes plus restreints et plus précis.

3. Le composé chimique dont la radiolyse a été le plus étudiée est indubitablement l'eau. La raison en est surtout historique, la radiochimie a été à l'origine d'une branche de radiobiologie. Mais si l'eau, outre son importance biologique, présente un avantage du point de vue chimique étant une molécule triatomique particulièrement simple, elle présente de gros inconvénients s'il s'agit de l'étude des phénomènes physiques primaires à cause de sa structure très particulière, de sa polarité et de l'importance des liaisons hydrogène.

Il pourrait être plus sage, maintenant que la radiochimie est devenue une science en soi, d'abandonner pour quelque temps l'étude de la radiolyse de l'eau et d'étudier d'autres composés (H_2S, CCl_4) ne présentant pas les mêmes inconvénients. Une fois les processus primaires bien établis dans ces cas simples, on pourra s'attaquer, avec des chances de succès accrues au cas plus complexe de l'eau.

M. Bauer. — A propos d'un état spécial que prendrait la molécule O_2 dissoute dans l'eau, M. Bauer fait remarquer, rappelant des observations — qualitatives — anciennes, que l'oxygène dissous reste paramagnétique.

M. Burton. — L'application des résultats du Docteur Stein à la chimie des radiations ne semble pas très évidente. Que nous adoptions les vues de Magee ou de Platzman, il apparaît que les électrons sont *éjectés* des molécules d'eau au cours d'un certain acte primaire. D'après Platzman, ces électrons sont ou deviennent des électrons « sous-excités ». La plupart sont « sous-excités » dès le début. Les traitements théoriques diffèrent en ce qui concerne le sort de ces électrons dans l'eau « idéale » qu'il y a lieu de distinguer de l'eau pure (laquelle contient un nombre non négligeable de H^+, OH^-, etc.). Selon l'un de ces traitements, les électrons sont recaptés par les ions dont ils sont issus en moins de 10^{-13} sec.; selon l'autre, ils s'échappent des alentours de l'ion et sont piégés à 10 (ou plus) molécules de là, peut-être par capture dissociative. Si un soluté de n'importe quelle nature se trouve présent, les deux théories doivent accepter la nécessité des processus de capture compétitive. Les deux théories nécessitent également l'émission externe d'électrons dans le solvant. Les expériences du Docteur Stein correspondent à une situation où le métal alcalin et l'eau interagissent spontanément pour donner une configuration stable dans laquelle l'électron est piégé selon un type de centre de piégeage jusqu'ici non décrit.

Pour revenir à la discussion présente, Burton dit que ce type de piège est peut-être analogue à un type suggéré il y a quelques années pour la capture de l'électron par l'ion H^+ solvaté selon lequel le produit (un atome H solvaté) pourrait être polarisé et représenter un état excité du système solvaté. Le Professeur Magee avait alors suggéré qu'une telle polarisation serait peut-être responsable des phénomènes de surtension en électrochimie.

M. Magee. — Puisque les calculs de Samuel et Magee ont été mentionnés dans la discussion, je voudrais bien insister que je n'ai jamais pensé que de tels calculs rendaient compte définitivement de la recapture des électrons par les ions dans les liquides. Le problème est si compliqué qu'il est impossible, pour le moment, de le résoudre seulement par des calculs théoriques. Je crois qu'actuellement le modèle de la diffusion des radicaux rend compte avec succès des résultats expérimentaux et que c'est la meilleure preuve en faveur de la recapture des radicaux.

En ce qui concerne la remarque du Docteur Stein sur l'électron lié dans l'eau, on doit noter que c'est le premier résultat expérimental qui soit interprété comme indiquant l'existence d'un tel état. Cependant, les mesures du Docteur Stein correspondent à des conditions d'équilibre et en chimie des radiations, on se trouve dans une situation cinétique et l'importance de tels électrons liés reste incertaine.

M. Burton. — Question au Docteur Stein : observe-t-on le même spectre avec le potassium et avec le sodium ?

M. Stein. — Oui sensiblement le même spectre.

M. Burton. — Dans ce cas, il s'agit d'un seul type d'électron piégé, indépendant de l'ion correspondant (K^+ ou Na^+). Le commentaire relatif à l'électrolyse que j'ai fait précédemment n'est donc plus valable.

M. Stein. — Les expériences que j'ai décrites peuvent avoir un certain intérêt pour la chimie des radiations si l'on considère que l'état observé correspond à celui que l'on accepte en photochimie pour les ions négatifs dans l'eau, c'est-à-dire E_{H_2O} de Farkas et Farkas. S'il en est ainsi, l'état lié peut jouer un rôle dans la compétition pour les électrons lents.

PROBLÈME DES RELATIONS ENTRE LE RENDEMENT RADIOCHIMIQUE ET LES ASPECTS PHYSIQUES DE LA QUALITÉ DES RADIATIONS

par L. H. GRAY

British empire cancer campaign. Research unit in radiobiology, Mount Vernon Hospital. Northwood, Middlesex

Manuscrit reçu le 25-3-55

(Traduit par M. Lefort)

On connaît maintenant le rendement ionique d'un certain nombre de réactions pour plusieurs radiations de qualité différente, et si l'on exprime le rendement ionique en fonction de la vitesse moyenne de perte d'énergie le long des trajectoires des particules ionisantes considérées (T.E.L. = transferts d'énergie linéaires), les résultats présentent des différences intéressantes qu'il s'agit d'expliquer. C'est l'interprétation de ces différences que ce mémoire se propose d'étudier. Le « TEL » moyen peut être obtenu, pour un rayonnement quelconque, en divisant l'énergie totale de toutes les trajectoires par la longueur totale. C'est une très grossière représentation de la qualité du rayonnement, puisque cela représente la moyenne de quantités qui varient dans le meilleur des cas (particules α) d'un facteur 3, et dans le pire (électrons rapides) d'un facteur 300. C'est cependant grâce à son usage que l'attention a été attirée sur une bande de valeurs du « TEL », particulièrement intéressantes, comprises entre 6,5 et 25 keV/μ. On peut le voir clairement sur la figure 1 où sont rassemblées des données publiées par divers auteurs sur la relation entre le rendement radiochimique et le TEL moyen, calculé par le procédé indiqué plus haut, pour trois réactions, à savoir : l'oxydation du sulfate ferreux en solution acide, la production d'eau oxygénée en la présence et en l'absence d'air et l'inactivation de la carboxypeptidase (fig. 1). Pour chacune de ces réactions, le rendement radiochimique change de façon très significative lorsque le TEL augmente de 6,5 à 25 KeV/μ, mais il ne varie pas beaucoup en dehors de ces limites. Sur la base de cette évaluation grossière, on peut montrer que la vitesse de changement du rendement radiochimique en fonction du TEL est la plus grande autour de 10 KeV/μ. Pour des neutrons de 4 MeV, on se trouve du côté supérieur de la zone de transition et pour les particules β du tritium du côté inférieur. Les particules α de radioéléments naturels (5-8 MeV) se trouvent tout à fait droites et les rayons γ et électrons rapides bien à gauche.

Comme première étape vers une formulation plus précise des données physiques, on peut remplacer cette évaluation grossière des TEL moyens par un spectre du TEL qui donne la proportion de la dose totale, ou de la longueur totale de la trajectoire, qui est associée à des particules ayant une vitesse instantanée de perte d'énergie donnée: $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$. Le calcul de tels spectres se fait généralement en trois

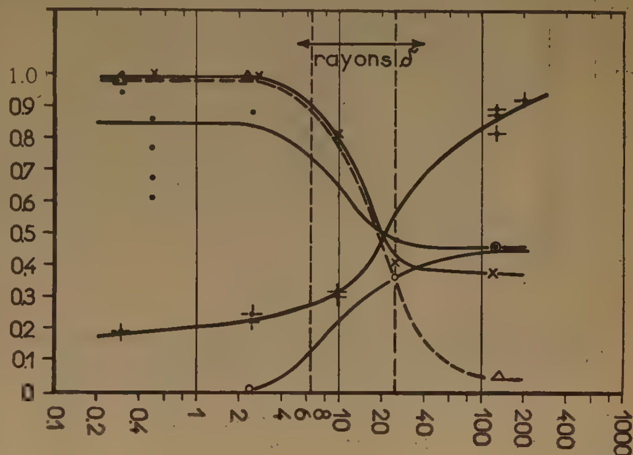


Fig. 1. — Relation entre le rendement chimique et le transfert d'énergie linéaire moyen (TEL). — *Abscisse* : TEL moyen du rayonnement en KeV/μ. *Ordonnées* : rendement chimique.

● Formation de H_2O_2 en la présence d'oxygène
O Formation de HeO_2 en l'absence d'oxygène

une unité = H_2O_2 = 2,3 ≡ $G_{H_2O_2}$ = 2,3

X Oxydation de Fe^{++} en la présence d'oxygène.

une unité = Fe^{+++} = 16 ≡ $G_{Fe^{+++}}$ = 16

Δ Inactivation de la carboxypeptidase en la présence et en l'absence d'oxygène.

une unité = 0,18 ≡

+ proportion calculée des molécules d'eau décomposées qui produisent le rendement moléculaire en hydrogène

Le domaine de TEL couvert par les rayons δ produits par le particules α du Po est indiqué par une flèche. — Les valeurs de TEL comprises entre les deux lignes verticales en pointillés comprennent la « zone de transition ».

Les points expérimentaux correspondant aux rayons β du tritium (fig. 1 et 7) sont à déplacer horizontalement de la position indiquée à une abcisse correspondant à un TEL de 6 KeV/μ.

stades : *a*) évaluation de la distribution spectrale des photons ou des neutrons ; *b*) évaluation des spectres des énergies *initiales* des photos électrons, électrons de recul et électrons de photodésintégration, auxquels les photons de rayons X donnent naissance, ou du spectre d'énergie des protons et atomes de recul mis en mouvement par les neutrons ; *c*) évaluation de la contribution de chacune des particules ionisantes à chaque intervalle de TEL au fur et à mesure de leur ralentissement pendant la traversée d'un milieu absorbant. De tels calculs ont été menés à bien pour les rayons X par CORMACK et JOHNS (1) et par SPIERS (2) et pour les neutrons par BOAG (3). La figure 2, préparée par M. P. HOWARD-FLANDERS (*) montre de tels spectres, retracés sur une échelle logarithmique de TEL, plus commode pour se rendre compte de la zone de transition.

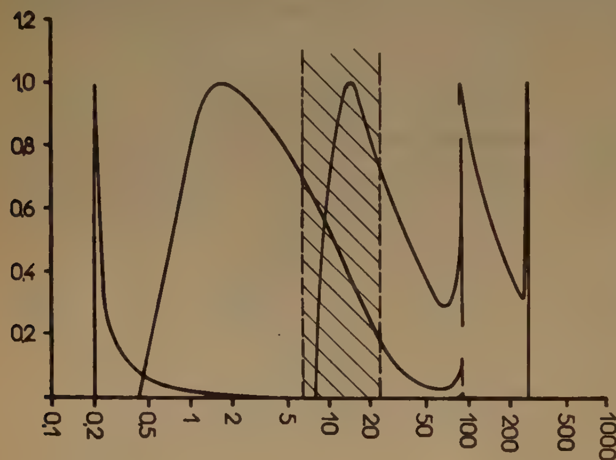


Fig. 2. — Spectres de TEL des rayonnements. — *Abscisses* : TEL en KeV/μ ; échelle logarithmique. *Ordonnées* : énergie absorbée par unité d'intervalle de (log de TEL). — Les traits verticaux en pointillés définissent la « zone de transition ».

Tandis que les spectres provenant de rayons X de 200 kV et de neutrons chevauchent sur cette zone, il semblerait que les rayons α d'un côté et les rayons γ de ^{60}Co de l'autre n'apportent aucune contribution dans cette région. Ce n'est évidemment pas le cas. Pour faire ces calculs, on a pris comme TEL la valeur de $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$ le long d'une trajectoire correspondant à la vitesse instantanée *totale* de perte d'énergie, et ce procédé masque le fait important que chaque particule ionisante, en passant à grande proximité de certains électrons orbitaux des molécules traversées, éjecte ces électrons en leur transmettant une énergie cinétique assez grande (rayons δ). Ce sont ces électrons lents, produits au cours de ces chocs « rapprochés » qui conduisent à des valeurs de TEL intermédiaires entre celles des électrons rapides et celles des particules α ; leur présence a donc tendance à atténuer la différentiation extrême qui pourrait exister entre les effets chimiques des particules ionisantes de TEL élevés et faibles.

Considérons séparément l'influence des grands transferts d'énergie (rayons δ) qui sont distribués au hasard le long des trajectoires de particules α et le long des trajectoires d'électrons rapides. On verra que l'on peut rendre compte de façon presque quantitative de la quantité de « produits moléculaires » dues à diverses qualités d'électrons, de rayons X et γ en supposant que ces produits proviennent entièrement des transferts d'énergie assez importants pour produire entre 3 et 18 paires d'ions, conformément à la théorie des « points chauds » proposée primitivement par A. O. ALLEN (4).

Grands transferts d'énergie (rayons δ) le long des trajectoires de particules α.

Les rayons δ produits par les particules α ont leur origine sur l'axe de la trajectoire. Pendant les premiers 10 à 15 mμ de leur parcours, on ne peut distinguer entre l'ionisation qu'ils produisent et la partie principale de l'ionisation primaire due à la particule α elle-même ; mais au-delà de cette distance, on peut considérer ces rayons δ comme un rayonnement d'électrons lents. En se référant au tableau I, on voit que ce sont surtout les électrons de parcours supérieur à 10 mμ qui, du point de vue radiochimique, commencent à avoir des propriétés assez différentes de celles de la particule α. Le transfert d'énergie maximum qui puisse avoir lieu d'une particule α à un électron orbital peut être calculé de façon précise et les valeurs en fonction de l'énergie de la particule α sont données dans le tableau II.

TABLEAU I

TEL	6,5 KeV/μ	25 KeV/μ
Energie de l'électron	2,5 KeV	0,3 KeV
Parcours de l'électron	230 mμ	10 mμ

TABLEAU II

					Po, Rn, RaA		Rac'	
Energie de la particule α en MeV	1	2	3	4	5	6	7	8
Energie max. des rayons δ en KeV	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75	3,30	3,85	4,40
Parcours en millimicrons	22,5	62	117	188	270	366	475	600

(*) Je suis grandement redevable à M. HOWARD-FLANDERS qui m'a permis de reproduire son schéma et au Docteur M. EBERT et M. HOWARD-FLANDERS pour les données non publiées sur les neutrons qui sont indiquées dans la figure 1.

Si l'on compare ces chiffres avec ceux du tableau I, on voit que les particules α des sources radioactives naturelles donnent des rayons δ qui englobent la zone de transition du TEL indiquée dans la figure 1. Pour cette raison, l'évaluation de l'efficacité chimique de ces rayons δ est très difficile, même si l'on disposait de données précises sur leur nombre et leur distribution d'énergie. La proportion de la dose totale associée à ces rayons δ n'est pas connue de façon précise, mais on l'a estimée (5) à environ 5 à 10 % pour le rayonnement α du radon et un peu moins pour celui du polonium.

On peut brièvement considérer l'incidence de tout ceci sur les deux réactions suivantes :

a) *Inactivation de la carboxypeptidase par les rayons X.*

Puisque pour cette réaction la valeur de G_x n'est que de 6 % de celle de G_α ou G_β, une part considérable du rendement total résultant d'une exposition à un rayonnement α peut, en fait, être due aux rayons δ et, d'après cela, on peut estimer à bien moins de 6 % de G_α le rendement $G_{x-\delta}$, pour des valeurs de TEL comprises entre 120 et 300 KeV/μ (cf. fig. 2).

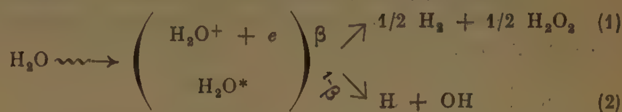
b) *Oxydation du sulfate ferreux par les rayons α.*

Il peut être important aussi de tenir compte des rayons δ lorsque l'on évalue le rendement de produits moléculaires résultant d'une exposition à des rayonnements de grande densité ionique, par la méthode de Miller et Wilkinson à partir du rapport $\frac{G_{H_2}}{G_{Fe^{+++}}}$. En supposant que 10 % de la dose est due à la contribution des rayons δ, pour lesquels $[G_{Fe^{+++}}]_{O_2} = 10$ (voir fig. 1), et $(G_{H_2})_{O_2} = 0{,}4$, le rapport $G_{H_2}/G_{Fe^{+++}}$ pour le rayonnement de grande densité ionique seul, exclusion faite des rayons δ, est accru de 0,26 à 0,31 et l'on peut estimer à 0,87 au lieu de 0,81 la proportion des molécules d'eau décomposées le long de la trajectoire de a particule α qui donnent naissance à des molécules d'hydrogène.

Il est intéressant de remarquer que la valeur expérimentale (tableau III) obtenue pour les particules α et les atomes de recul de lithium produits par désintégration du bore aux neutrons lents est de 0,92. L'énergie des rayons α de cette désintégration n'est que de 1,4 MeV, de sorte qu'aucun électron secondaire produit le long de la trajectoire n'a assez d'énergie pour produire une ionisation en dehors de la colonne principale d'ionisation créée par la particule elle-même (cf. tableau II).

Grands transferts d'énergie le long des trajectoires d'électrons.

On suppose habituellement que toutes les molécules d'eau décomposées par les rayonnements ionisants suivent l'un ou l'autre des deux processus indiqués par les équations (1) et (2) :



L'équation (1) conduit à la formation d'hydrogène « produit moléculaire ». Le tableau III donne des valeurs rassemblées par Hart (6) et par Miller et Wilkinson (7) pour la proportion β des molécules d'eau décomposées selon (1).

Tableau III

Rayonnement	Hart	Miller et Wilkinson
Electrons rapides et rayons X	0,22-0,25	0,19
Rayons β du tritium	0,31	0,30
Rayons α du polonium	0,88	0,81
B^{10} (nα) Li^7	0,92	

La probabilité pour que la réaction (1) ait lieu de préférence à la réaction (2) croît manifestement d'un facteur 5 lorsque le TEL traverse la zone de transition de 5 à 25 KeV/μ (fig. 1).

Il se pose la question de savoir si β reste réellement constant et voisin de 0,2 pour toutes les valeurs de TEL inférieures à 5 KeV/μ ou si cela est un artefact résultant de nos méthodes de calcul du TEL, c'est à dire provenant de ce que l'on omet d'expliciter les grands transferts d'énergie qui interviennent le long des trajectoires d'électrons et qui donnent lieu :

a) à des groupes d'ions ;

b) aux rayons δ ;

c) à des transitions sans rayonnement (effet Auger) ;

d) à l'association au hasard des paires d'ions et des groupes d'ions provenant de transferts d'énergie séparés, association qui conduit à une grande dissipation locale d'énergie.

Parmi ces omissions (*a*), (*b*) et (*c*) peuvent être calculées au moyen de la théorie de Bethe-Bloch que l'on peut considérer comme valable pour des transferts d'énergie entre des électrons de plus de 0,5 KeV et les électrons orbitaux des molécules

d'eau. Aux énergies plus basses, la théorie n'est plus strictement exacte si on l'applique à l'interaction avec la couche K des électrons de l'oxygène, mais reste valable pour les électrons de la couche L de l'oxygène et pour ceux de l'hydrogène à n'importe quelle énergie. La limite pour la couche K des électrons du carbone est autour de 0,3 KeV. De même, on peut évaluer (*d*) par un traitement statistique des événements décrits par (*a*), (*b*) et (*c*).

Pour mettre sur pied un modèle qui puisse être comparé à l'expérience, nous avons supposé que les produits moléculaires sont entièrement dus à des électrons très lents et avons arbitrairement fixé que l'efficacité est égale à *un* si l'énergie est dissipée par des électrons d'énergies instantanées comprises entre les limites E_0 et E_1. L'efficacité est considérée comme *nulle* (pas de produits moléculaires) pour des particules d'énergie inférieures à E_0 et aussi pour des particules d'énergie supérieure à E_1, sauf dans la mesure où les particules les plus énergiques donnent naissance à des électrons secondaires ayant une énergie comprise entre E_0 et E_1.

On voit sur la figure 1 que l'efficacité d'un électron en ce qui concerne la formation de produits moléculaires diminue rapidement lorsque son TEL tombe en-dessous de $\sim$ 25 KeV/μ, c'est-à-dire quand l'énergie de l'électron est bien au-dessus de 0,3 KeV. La limite supérieure E a donc été fixée à 0,5 KeV, et correspond pour une particule à la capacité de créer environ 17 paires d'ions si W est de l'ordre de 30 eV par paire d'ions. La limite inférieure est moins facile à fixer ; elle doit évidemment être supérieure à l'énergie nécessaire à la production d'une seule paire d'ions (15 eV) puisque si des ionisations isolées avaient une efficacité de un, tous les rayonnements ionisants produiraient de l'hydrogène moléculaire avec une efficacité égale. D'après des considérations générales, cette limite doit être vraisemblablement plus grande que la quantité d'énergie nécessaire en moyenne pour produire un groupe de deux paires d'ions ($\sim$ 45 eV), en particulier parce que la section efficace de l'ionisation pour des électrons d'énergie voisine de 30 eV est sensiblement plus petite qu'à des énergies de 150 eV, de sorte que dans le groupe de deux paires d'ions, la séparation est plus grande qu'entre les paires d'ions d'un groupe plus conséquent. Ainsi, on pourrait raisonnablement attribuer à E_0 toute valeur plus grande que 60 eV (0,06 KeV).

Pour une radiation quelconque, nous définirons l'efficacité d'ensemble relative à la formation de produits moléculaires, comme le rapport de la quantité d'énergie dissipée par les électrons dont l'énergie se trouve entre E_0 et E_1, à l'énergie totale dissipée par toutes les particules ionisantes.

Le nombre de fois par unité de longueur parcourue, où un électron d'énergie instantanée T, transfert à un électron orbital du milieu absorbant une quantité d'énergie comprise entre Q et Q + *d*Q est :

$$\psi(T)\,\frac{dQ}{Q^2} \quad \text{ou} \quad \psi(T) = \frac{\pi e^4 NZ}{T}$$

Pour tous les transferts d'énergie d'une quantité Q égale ou supérieure à E_1, la contribution aux produits moléculaires est de $E_1 - E_0$. Ainsi, par unité de longueur de trajectoire, l'énergie utile provenant de cette classe d'électrons est :

$$W'_M = \frac{K}{T}(E_1 - E_0)\int_{E_1}^{T}\frac{dQ}{Q^2}$$

Dans le cas de transfert d'énergie $Q \leq E_1$, l'énergie utile dans un seul transfert sera $Q - E_0$, de sorte que par unité de longueur, l'énergie utile est :

$$W''_M = \frac{K}{T}\int_{E_0}^{E_1}\frac{(Q - E_0)\,dQ}{Q^2}$$

et alors l'énergie utile totale :

$$W_M = W'_M + W''_M = \frac{K}{T}\left[(E_1 - E_0)\int_{E_1}^{T}\frac{dQ}{Q^2} + \int_{E_0}^{E_1}\frac{(Q - E_0)\,dQ}{Q^2}\right]$$

$$= \frac{K}{T}\left[\text{Log}_e\left(\frac{E_1}{E_0}\right) - \frac{(E_1 - E_0)}{T}\right] \qquad (3)$$

L'énergie totale perdue, par unité de longueur, sous quelque forme que ce soit par une particule d'énergie instantanée T, s'écrit généralement :

$$W_T = \psi(T)\,B(T) = \frac{K}{T}\,B(T) \qquad (4)$$

où B(T) est le « nombre d'arrêt » et K une constante.

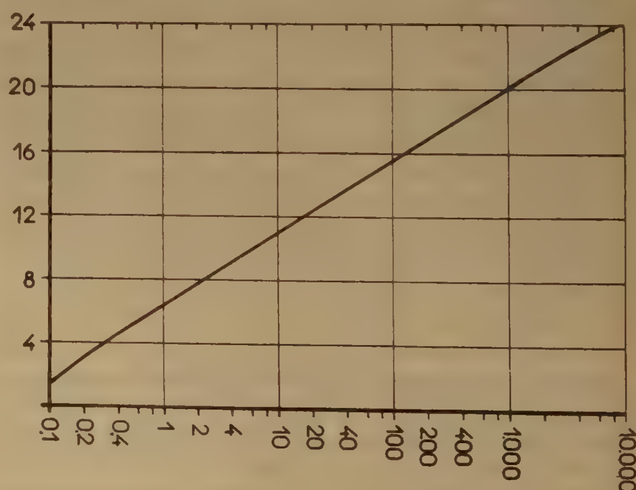


Fig. 3. — Nombre d'arrêt efficace pour B pour la perte d'énergie par les électrons dans l'eau (retracé d'après FANO, *Radiation Biology*, éd. Hollænder, 1, 1, fig. 1-36 (*b*), MacGraw-Hill, New-York, 1954). *Abscisses* : énergie instantanée des électrons en KeV. *Ordonnées* : Valeur absolue du nombre d'arrêt B.

Alors l'efficacité d'ensemble, lorsque l'énergie dissipée provient des particules de grandes énergies instantanées $T \gg E_1$, se réduit à :

$$\eta = \frac{1}{B(T)} \operatorname{Log}_e \frac{E_1}{E_0} \qquad (5)$$

FANO ([8]) a calculé B(T) pour des électrons traversant l'eau et des valeurs de T comprises entre 0,5 et 10.000 KeV (fig. 3).

Par exemple à 1 MeV, B(T) = 20, si bien qu'en remplaçant E_0 par 0,06 et E_1 par 0,51, on trouve $\eta = \frac{2,13}{20} = 0,1$. Sur cette base, on estimerait à environ 10 % la part de l'énergie, β, responsabe du rendement moléculaire, alors que les valeurs expérimentales pour les rayons γ du cobalt et les électrons rapides sont de 23 % selon HART et de 19 % selon MILLER et WILKINSON. Il y a plusieurs raisons pour lesquelles ce premier calcul approximatif de β conduit à une valeur trop basse. Dans le cas des rayons γ de ^{60}Co, l'énergie moyenne des photons est de 1,2 MeV, mais l'énergie moyenne *initiale* des électrons de recul est de beaucoup inférieure à 1 MeV, et leur énergie moyenne d'ensemble est encore plus faible. Cependant, avant d'introduire le spectre d'énergie des électrons de recul, il faut considérer de façon plus détaillée le cas de faisceaux d'électrons monochromatiques de grande énergie.

Lorsqu'une particule β primaire perd son énergie, elle donne lieu à tout un spectre de particules secondaires qui résultent des transferts d'énergie en provenance de la particule primaire, et celles-ci peuvent à leur tour produire des particules tertiaires, etc... La façon de traiter mathématiquement le problème a été publiée par SPENCER et FANO ([9]) qui ont construit des courbes pour quelques cas parmi lesquels celui du ralentissement d'un électron de 2 MeV dans l'aluminium. Ces auteurs définissent une fonction *y*(T), « longueur de trajectoire différentielle » qui représente la longueur de trajectoire parcourue par des électrons d'une énergie donnée, par unité d'énergie instantanée. Leur fonction, tracée sur une cellule linéaire au lieu de logarithmique est reproduite sur la figure 4.

Les pointillés sur cette figure sont également obtenus à partir des données de SPENCER et FANO et montrent le rapport entre la longueur de trajectoire associée à toutes les particules et celle associée à la particule primaire seule. Cette courbe donne une mesure de la prépondérance des particules de faible énergie qui traversent un petit élément de milieu absorbant exposé à un faisceau d'électrons de 2 MeV.

Nous nous sommes servis des valeurs calculées par SPENCER et FANO pour l'aluminium comme base pour établir le spectre d'électrons secondaires dans l'eau. Cependant, puisque ces auteurs n'ont considéré qu'une énergie de particule primaire, T = 2.040 KeV,

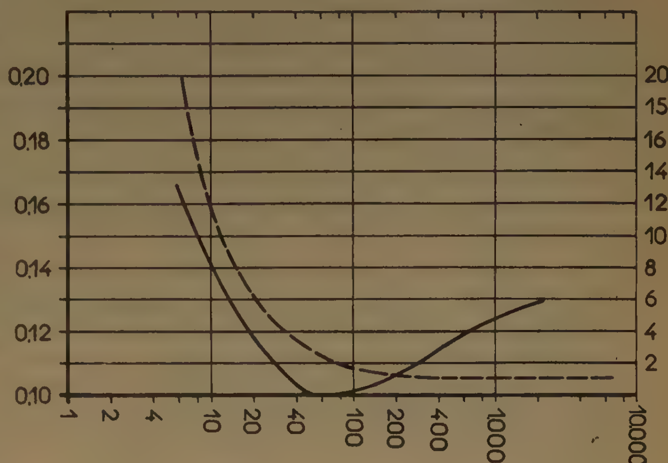


Fig. 4. — Fonctions relatives à l'absorption dans l'aluminium d'électrons primaires d'énergie 2.040 KeV. — *Abscisses* : énergie instantanée de l'électron en KeV. *Ordonnées, trait plein* : échelle de gauche. Longueur de trajectoire, *y*(T) couverte par des électrons d'énergie donnée par unité d'énergie en cm/mc². L. *pointillés* : échelle de droite, rapport R(T) de la longueur de trajectoire due à toutes les particules, à celle de la particule primaire seule.
(Retracé d'après SPENCER et FANO.

et n'ont pas calculé la fonction *y*(T) en dessous de 6,5 KeV, nous avons estimé l'efficacité globale η de la façon suivante :

1. En négligeant les électrons secondaires, nous avons calculé η, au moyen de l'équation (3), comme une fonction de l'énergie *initiale* des électrons pour toutes les particules d'énergies allant jusqu'à 2.000 KeV. Une particule donnée fournit de l'énergie utile de deux façons :

a) si son énergie est supérieure à E_1, elle produit une quantité d'énergie utile ($E_1 - E_0$) à la fin de son parcours. L'efficacité de cette contribution est :

$$\eta = \frac{(E_1 - E_0)}{T_0} \quad (*)$$

(*) Je suis redevable au Docteur BOAG de m'avoir fait remarquer que cette expression doit s'écrire :

$$\eta = \frac{E_1}{T}$$

Il en résulte que le pic de la courbe 1 (fig. 5) doit se trouver à η = 1,0. Les résultats présentés dans le tableau IV et sur les figures 6 et 7 ne sont pas modifiés de façon significative.

b) par des transferts d'énergie plus grands que E_0 le long de la trajectoire ; l'efficacité de cette deuxième contribution est :

$$\eta = \frac{1}{T_0}\int_{0}^{T_0} \frac{1}{B(T)}\left(\mathrm{Log_e}\left(\frac{E_1}{E_0}\right) - \frac{E_1 - E_0}{T}\right)dT \qquad (6)$$

Ces deux contributions à l'énergie utile doivent être ajoutées pour donner l'efficacité d'ensemble de la particule primaire.

2. Nous avons fait un second calcul pour le cas $T_0 = 2.000$ KeV en tenant compte des électrons secondaires :

a) en pardévant chaque intervalle d'énergie en proportion du rapport R(T) de la longueur totale de trajectoire à la longueur de la trajectoire de la particule primaire, et en intégrant entre les limites de 6,5 et 2.000 KeV. On a pris pour cela comme efficacité des particules d'énergie instantanée T : puisque les pertes d'énergie supérieures à 6,5 KeV sont déjà comprises dans la fonction R(T) ;

$$\eta = \frac{1}{B(T)}\left[\mathrm{Log_e}\left(\frac{E_1}{E_0}\right)^{+} - \frac{E_1 - E_0}{6,5}\right]$$

b) en ajoutant la contribution des queues de 6,5 KeV provenant de tous les électrons secondaires d'énergies supérieures à 6,5 KeV. Puisque R(T) = 20 quand T = 6,5 KeV (fig. 4), l'énergie associée à ces queues est une fraction $\frac{20 \times 6,5}{2.000} = 6,5$ % de l'énergie initiale de la particule primaire. Avec l'équation (6), on calcule alors que l'efficacité de ces queues est 0,264.

Lorsque l'on ajoute des deux contributions, on peut estimer à 0,123 l'efficacité d'une particule de 2.000 KeV et de son spectre complet de secondaires. Ceci est d'environ 13 % plus grand que la valeur de 0,109 à laquelle on arrive en négligeant les secondaires.

On a tracé la courbe 1 de la figure 5 en passant par la valeur $\eta = 0,123$ à 2.000 KeV et en rejoignant à 10 KeV la courbe obtenue par la première méthode de calcul qui néglige les électrons secondaires.

Si l'on choisit comme limite inférieure d'énergie efficace $E_0 = 0,09$ KeV, on trouve que l'efficacité d'ensemble est diminuée de 15 % environ. Comme on ne peut rendre E_0 plus petit que 0,06 KeV, il semble que si la méthode de raisonnement que nous avons suivie est correcte, les valeurs théoriques les plus grandes que l'on puisse obtenir pour β sont voisines de 0,123 pour un électron de 2 MeV, les résultats expérimentaux conduisant à 0,19 à 0,23 (cf. tableau III). Dans le calcul de l'efficacité, on suppose que le nombre de molécules d'eau décomposées par une certaine quantité d'énergie est le même à toutes les valeurs de TEL. Les estimations expérimentales sont en faveur d'une efficacité plus grande pour les rayonnements à faible TEL, ce qui aurait tendance à élargir le fossé entre les valeurs calculées et les valeurs observées pour le rendement de l'hydrogène moléculaire produit lors du passage des électrons rapides.

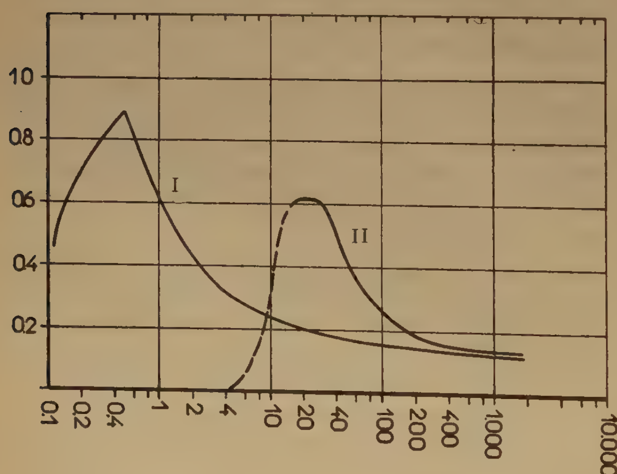


Fig. 5. — Efficacité de différents rayonnements η. — *Abscisses* : énergie en KeV. *Ordonnées* : efficacité d'ensemble η (voir définition dans le texte). — La *courbe* I représente soit : *a*) l'efficacité d'un électron d'énergie initiale donnée ; soit *b*) l'efficacité des photoélectrons créés par un rayonnement monochromatique de photons d'énergie quantique donnée.

Courbe II : efficacité des électrons de recul créés par un rayonnement monochromatique de photons d'énergie donnée.

Applications aux rayonnements X et γ.

Nous pouvons maintenant entreprendre l'évaluation de l'efficacité relative de rayons X de différentes longueurs d'ondes en admettant toujours que seuls les électrons d'énergie instantanée comprise entre 0,06 et 0,51 KeV contribuent au rendement moléculaire. La dose totale absorbée provient à la fois d'absorption photoélectrique et de diffusion Compton. Comme les photoélectrons ont l'énergie entière des photons, la courbe 1 de la figure 5 suffit en elle-même pour indiquer l'efficacité pour l'énergie quantique d'un faisceau monochromatique de photons, en ce qui concerne l'absorption photoélectrique. Les données sur le spectre des électrons de recul, mises en tables par A. Nelms [10] ont été utilisées pour déduire la courbe II qui donne la valeur de η pour la contribution des électrons de recul à la dose totale absorbée.

Dans le tableau IV, on a porté les contributions respectives de l'absorption photoélectrique et de la diffusion à la dose absorbée dans l'hexane, l'eau et

le chloroforme exposés à divers rayonnements de photons monochromatiques. Dans la figure 6 sont indiquées les valeurs moyennes pondérées de η. Les courbes obtenues pour l'hexane et l'eau montrent un maximum et un minimum très marqués, tandis que pour le chloroforme, on ne perçoit presque pas de bosse, cette différence assez intéressante dans l'allure des courbes pour différents milieux absorbants provient du fait que l'absorption photoélectrique contribue plus à la dose jusqu'à de plus grandes énergies de photons dans le cas d'une molécule contenant trois atomes de chlore que dans celui de l'eau ou de l'hexane. C'est pour l'hexane, hydrocarbone pur, que la contribution du processus Compton est la plus grande. En raison de l'allure de ces courbes, il devient important de faire très

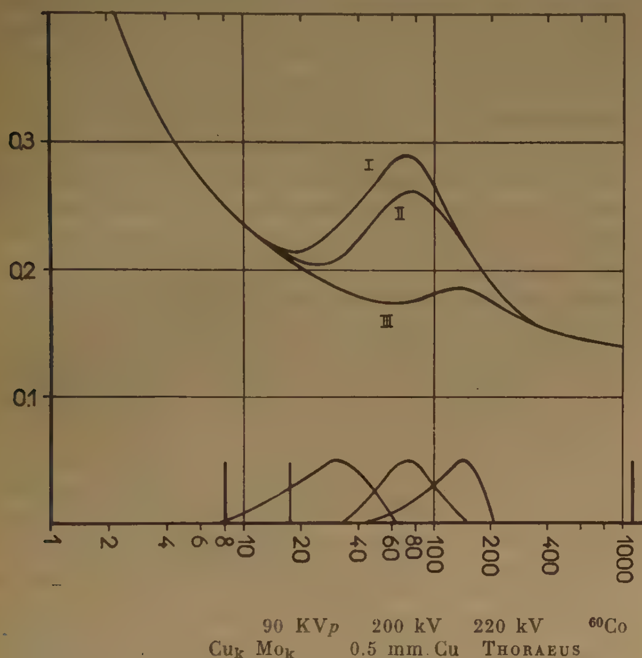


Fig. 6. — Efficacité d'ensemble d'électrons créés par absorption de rayonnement X monochromatique dans l'hexane, l'eau et le chloroforme. — *Abscisses* : énergie des photons en KeV. *Ordonnées* : efficacité d'ensemble du rayonnement. — Courbe I : hexane ; courbe II : eau ; courbe III : chloroforme. — En dessous : quelques distributions spectrales d'énergies de photons pour les rayonnements habituellement utilisés pour les études radiochimiques.

attention à la tension exacte et à la filtration du rayonnement X utilisé dans les études de chimie des radiations. Dans un certain domaine de longueur d'onde, une *augmentation* de la tension ou de la filtration peut changer le rendement comme si le rayonnement devenait *plus mou* (cf. fig. 6, entre 20 et 70 kV pour un rayonnement monochromatique).

Tableau IV

Analyse de la contribution de l'absorption photoélectrique et de la diffusion Compton à la valeur moyenne de l'efficacité d'ensemble

$E_0 = 0.06$ $E_1 = 0.51$ KeV

Energie des photons en KeV	Hexane			Eau			Chloroforme		
	f	η	moy. η	f	η	moy. η	f	η	moy. η
P	1 00	0.288		1.00	0.288		1.00	0.288	
5			0.288			0.288			0.288
R	0	—		0	—		0	—	
P	1.00	0.236		1.00	0.236		1.00	0.236	
10			0.236			0,236			0.236
R	0	—		0	—		0	—	
P	0.965	0.202		0.99	0.202		1.00	0.202	
20			0.217			0.206			0.202
R	0.035	0.620		0.01	0.620		0	—	
P	0.69	0.176		0.85	0.176		0.99	0.176	
40			0.257			0.225			0.179
R	0.31	0.502		0.15	0.502		0.01	0.502	
P	0.13	0.160		0.29	0.160		0.88	0.160	
80			0.285			0.262			0.177
R	0.87	0.304		0.71	0.304		0.12	0.304	
P	0.01	0.146		0.03	0.146		0.40	0.146	
160			0.209			0.208			0.184
R	0.99	0.210		0.97	0.210		0.60	0.210	
P	0	—		0	—		0.07	0.140	
320			0.160			0.160			0.159
R	1.00	0.160		1.00	0.160		0 93	0.160	

P = photoélectron.
R = électron de recul (effet Compton).
f = fraction de la dose totale.

Dans la plupart des expériences, le rayonnement utilisé n'est pas monochromatique, mais le rayonnement filtré est produit par des tubes fonctionnant à des tensions comprises entre 100 et 250 kV. Au bas de la figure 6, on peut voir le spectre de distribution de l'énergie des photons émis par des tubes fonctionnant sous les conditions mentionnées. Il arrive que les pics dans la distribution de l'énergie à 90 kV et à 200 kV coïncident approximativement avec le minimum et le maximum des courbes d'efficacité. Le tableau V montre que l'efficacité d'un rayonnement émis sous 200 kV est environ 12 % plus grande que celle d'un rayonnement émis par un tube marchant sous 80 ou 220 kV quand le milieu

Tableau V

Type de rayons X	Potentiel pulsé 90 kV	200 kV constant filtre 0,5 mm cuivre	220 kV tension constante filtre Thoraeus
Efficacité calculée η	0,22	0,25	0,22

absorbant est de l'eau. On peut facilement voir qu'un rayonnement X fortement filtré et issu d'un tube à 140 kV environ serait toujours plus efficace que celui émis sous 200 kV. Les différences seraient encore plus fortes pour les hydrocarbures purs.

Comparaison entre l'efficacité calculée et les estimations expérimentales des produits moléculaires.

Les estimations expérimentales de produits moléculaires citées dans le tableau III sont marquées dans la figure 7 à des positions qui sont en assez bon accord avec le spectre de TEL du rayonnement

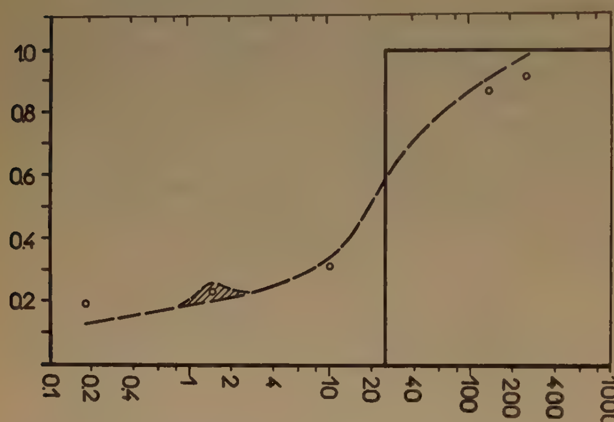


Fig. 7. — Efficacité calculée de différents rayonnements en ce qui concerne la proportion des molécules d'eau dissociées qui produisent de l'hydrogène moléculaire. — *Abscisses* : transfert d'énergie linéaire (TEL) en KeV/μ. *Ordonnées* : probabilité relative β de la réaction conduisant au rendement d'hydrogène moléculaire. — Courbe pleine : relation prévue entre β et le TEL (voir texte). Pointillés : relation prévue entre β et le TEL moyen du rayonnement déduit des spectres de TEL de la figure 2. O : données expérimentales.

Les points expérimentaux correspondant aux rayons β du tritium (fig. 1 et 7) sont à déplacer horizontalement de la position indiquée à une abscisse correspondant à un TEL de 6 KeV/μ.

considéré, donné dans la figure 2. Le trait continu montre les prévisions des variations de l'efficacité en fonction du TEL, lorsque l'on applique le calcul à l'ensemble des trajectoires et la ligne en pointillés montre les variations auxquelles on doit s'attendre si l'on fait l'hypothèse que le nombre minimum de paires d'ions à partir duquel on considère qu'une trajectoire est constituée est aux environs de 2 à 3. On a déjà discuté du désaccord assez marqué dans le cas des faisceaux d'électrons rapides qui subsiste même si l'on tient compte des électrons secondaires et tertiaires. Pour le reste, la courbe en pointillés est en bon accord avec l'expérience. Le modèle que nous avons utilisé est évidemment très simplifié, et l'on n'a pas tenu compte des possibilités de changements chimiques secondaires ou de réactions inverses qui peuvent modifier les rendements finaux de l'hydrogène moléculaire et des radicaux. Pour diminuer le désaccord dans le cas des électrons rapides nous avons été amenés à supposer que deux ou trois paires d'ions seulement puissent constituer une source efficace de produits moléculaires.

En première approximation, on peut dire qu'en changeant la limite inférieure de la dimension d'un groupement efficace de trois à quatre ou six paires d'ions, on diminuerait le rendement dans le cas d'électrons et de rayons X à respectivement 92 % et 83 % des valeurs données par la ligne en pointillés de la figure 7. De telles valeurs resteraient probablement dans tous les cas à l'intérieur des limites de précision expérimentales actuelles sauf dans le cas des électrons rapides. L'évaluation de la limite inférieure des dimensions requises par un groupe d'ions pour qu'il soit efficace est donc basée essentiellement sur la comparaison entre la théorie et l'expérience pour les électrons très rapides.

Le fait que la variation réelle de l'efficacité avec le TEL ayant la forme de la courbe en traits pleins de la figure 7, puisse apparaître comme correspondant à la courbe en pointillés, souligne la nécessité de présenter des données physiques plus complètes que celles apportées par les spectres existants du TEL.

En appliquant les méthodes de Spencer et Fano, on peut reviser les spectres connus de la façon suivante : on se limiterait pour le calcul de $\frac{dE}{dx}$ aux transferts individuels d'énergie inférieurs à une valeur fixée T_{max} , et on inclurait dans le spectre des électrons secondaires les transferts d'énergie plus grands que cette quantité. Si T_{max} = 6,5 KeV, comme dans les calculs de Spencer et Fano, les spectres de TEL (fig. 2) seront exacts pour les valeurs inférieures à ~ 3 KeV/μ. Malheureusement, comme nous l'avons vu, un TEL de 3 KeV/μ est juste au seuil de la zone de transition (figure 1 et tableau I), de sorte que la prise en considération des électrons secondaires d'énergie descendant jusqu'à 6,5 KeV ne semble pas devoir apporter d'amélioration très nette pour l'établissement de la corrélation que l'on pourrait tenter de faire entre le TEL et le rendement radiochimique.

La méthode de Spencer et Fano peut être étendue à des valeurs plus grandes du TEL aux dépens des limites de précision et de certitude. En dépit de ces limitations, une telle extension apparaît comme utile. Cette méthode présente le grand avantage que le paramètre caractéristique de chaque rayonnement peut être évalué entièrement dans le cadre d'une théorie acceptée. Aux environs de 25 KeV/μ cependant, le TEL cesse d'avoir toute signification

pour les électrons, puisque l'énergie résiduelle d'un électron qui perd son énergie à une vitesse de 25 KeV/μ ne peut produire que quelques ions, et que la conception même de la « trajectoire » s'effondre.

Autres méthodes de représentation de la dissipation d'énergie par les particules ionisantes.

Puisque tous les rayonnements ionisants, indépendamment du TEL, produisent à notre connaissance les mêmes espèces ionisées et excitées, par suite du transfert primaire de l'énergie d'un électron, d'un proton ou d'une particule α aux molécules du solvant, et puisque de plus nous n'avons connaissance d'aucun changement sensible dans les proportions relatives dans lesquelles diverses espèces sont créées, que le rayonnement possède un grand ou un faible TEL, nous devons penser que c'est la distance de séparation des ions, molécules excitées et radicaux qui détermine principalement la nature des réactions chimiques qui s'ensuivent, en contrôlant la possibilité d'interaction mutuelle.

Ceci suggère que toute tentative d'amélioration de la théorie du TEL devrait avoir pour objectif de décrire la distribution initiale des espèces. On pourrait caractériser cette distribution pour chaque rayonnement par une série de fonctions de distribution. Chaque fonction se rapporterait à une paire d'espèces semblables ou dissemblables (par exemple OH et OH, ou H et OH dans le cas de l'eau) et serait reliée le plus étroitement possible aux probabilités des réactions. Par exemple, on pourrait considérer :

1. une série de fonctions qui décrivent dans quelles proportions les espèces quelconques X seraient à une distance comprise entre x et $x + dx$ de leurs plus proches voisins de type X et Y, etc...

2. une série de fonctions qui décrivent dans quelles proportions se trouvent des espèces X pour lesquelles la probabilité de choc par unité de temps avec X, Y, etc., est comprise entre p et $p + dp$;

3. une série de fonctions de partition. On considère le volume irradié comme un ensemble d'éléments de volume, où chaque élément est tellement petit que la probabilité de trouver un membre de l'espèce X ne varie pas d'un point à un autre du volume élémentaire. Alors on peut construire des fonctions de partition qui donnent la proportion des éléments de volume : *a*) dans lesquels la probabilité que l'espèce X soit présente se trouve entre p et $p + dp$, tandis que la probabilité de présence d'une autre espèce est négligeable ; *b*) dans lesquels la présence de X a une probabilité comprise entre p et $p + dp$, et celle de Y une probabilité comprise entre q et $q + dq$, et toutes les autres espèces sont en quantité négligeable.

Au moment de cette rédaction, il n'est pas évident si une série quelconque de ces fonctions soit convenable, calculable ou d'une aide suffisante pour le chimiste pour qu'elle mérite le gros travail qu'entraînerait certainement son calcul ; mais nous les indiquons ici comme base de discussion. Il devrait être possible de déduire par extension de la théorie de BETHE-BLOCH, ces trois types de fonction pour les ions H_2O^+ pris en paires. De telles fonctions peuvent se montrer satisfaisantes pour la caractérisation des rayonnements divers, bien qu'elles ne fournissent qu'une partie des informations nécessaires pour le traitement théorique de la cinétique des effets des radiations.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CORMACK D. V. et JOHNS H. E. — *Brit. Jour. Radiol.*, 1952, **25**, 369.

(2) SPIERS F. W. — *Discussions of the Faraday Soc.*, n° 12, 1952 ; *Radiation Chemistry*, p. 13.

(3) BOAG J. W. — *Radiation Research*, 1954, **1**, 323.

(4) ALLEN A. O. — *J. Physic. Chem.*, 1948, **52**, 479.

(5) DALE W. M., GRAY L. H. et MEREDITH W. J. — *Phil Trans. Roy. Soc., A*, 1949, **242**, 33.

(6) HART E. J. — *Radiation Research*, 1954, **1**, 53.

(7) MILLER N. et WILKINSON J. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 690.

(8) FANO U. — *Radiation Biology*, **1**, 1 ed. Hollaender, Mac Graw-Hill, New-York, 1954.

(8) SPENCER L. V. et FANO U. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1172.

(10) NELMS A. T. — *N.B.S. Circ.*, 1953, **542**, 8-28.

SCHÉMA DE DIFFUSION DES RADICAUX AUTOUR DES TRAJECTOIRES DES PARTICULES IONISANTES DANS LES LIQUIDES (*)

par JOHN L. MAGEE

Université de Notre-Dame, Notre-Dame, Indiana

(Traduit par J. Durup)

Manuscrit reçu le 29-3-55

SOMMAIRE

Les trajectoires des particules ionisantes dans les liquides présentent de fortes concentrations locales de produits intermédiaires réactifs, formés sous l'action de ces particules et des électrons secondaires qu'elles libèrent. On admet, dans plusieurs interprétations de l'effet des rayonnements sur les liquides, que les seuls composés intermédiaires importants soient les radicaux. Nous examinons dans ce mémoire la dissipation, sous l'effet de réactions et de la diffusion, des trajectoires formées exclusivement de radicaux. Des schémas détaillés sont présentés pour les trajectoires des électrons et des protons ; on examine la compétition des réactions de recombinaison des radicaux et de leurs réactions avec des accepteurs de radicaux. L'interprétation des résultats expérimentaux a retenu notre attention bien que l'intérêt essentiel de ces recherches soit dans l'examen des problèmes généraux plutôt que dans l'application détaillée aux systèmes particuliers.

1. Introduction.

La diffusion et la recombinaison des composés intermédiaires formés sur la trajectoire d'une particule ionisante ont été traitées pour la première fois par JAFFÉ ([1]), qui s'est attaché uniquement au comportement des ions. LEA ([2]) introduisit en radiochimie les méthodes de JAFFÉ et discuta le comportement des radicaux que l'on suppose formés dans l'eau irradiée. Puis l'auteur ([3]) a examiné de plus près la diffusion et la recombinaison des radicaux autour des trajectoires des particules, et a présenté en collaboration avec SAMUEL ([4]) un schéma de radiolyse de l'eau.

L'étude théorique de ce sujet rencontre deux ordres de difficultés. D'une part, la nature des composés intermédiaires, leur distribution initiale et leurs réactions ne sont pas bien connues. D'autre part, il n'existe pas de méthode mathématique permettant de résoudre les équations aux dérivées partielles non linéaires régissant la dissipation des trajectoires. Dans le présent travail, la façon dont l'auteur a essayé de traiter ces équations demande que soit établie plus rigoureusement la validité des approximations utilisées. Une discussion plus complète des aspects mathématiques est en préparation ([5]).

Un autre critère du choix des méthodes dans ce mémoire est l'application possible à la radiochimie, quoique beaucoup laisse encore à désirer. Le rôle de compétition joué par les accepteurs dans la disparition des composés intermédiaires a toujours été d'un grand intérêt en radiochimie des liquides, aussi nous sommes-nous étendus sur ce sujet. Nous regrettons de nous être encore limités à un modèle à un seul radical, ce qui restreint notablement les possibilités d'application. Nous avons, par contre, examiné les effets de l'énergie des particules, de la concentration en accepteur et de l'intensité d'irradiation.

Certes il ne faut pas oublier que, dans ce schéma, les effets dus au transfert à grande distance de l'énergie d'excitation électronique sont négligés. On ne peut donc pas s'attendre à ce qu'un schéma de diffusion des radicaux puisse expliquer tous les effets des rayonnements ionisants sur les liquides. Il est cependant probable que dans plusieurs liquides l'effet des rayonnements soit dû essentiellement aux radicaux formés instantanément sur la trajectoire ; les solutions aqueuses *peuvent* être un exemple de tels systèmes. L'objet de cette étude est de déterminer la nature des effets dans un cas idéal où l'action du rayonnement s'effectue entièrement par des composés intermédiaires radicalaires.

2. Modèle de la « cellule » pour la description d'un système soumis à une irradiation constante.

Dans un système soumis à une irradiation constante, les trajectoires se distribuent au hasard sur le fond continu des radicaux subsistant des trajectoires précédentes. La description détaillée d'un tel système est trop complexe pour pouvoir être entreprise. On a heureusement de bonnes raisons

(*) Contribution au plan d'étude des radiations par le Département de Chimie de l'Université de Notre-Dame sous contrat AT (11-1)-38 avec la Commission de l'Energie Atomique et Nonr-06900 avec la Marine.

de penser que l'utilisation d'une trajectoire *moyenne* donne une précision suffisante pour la plupart des objets de la radiochimie. A l'instant où une trajectoire se crée, il existe une concentration *moyenne* de fond continu bien définie et bien plus faible que la concentration des radicaux au centre de la trajectoire nouvellement formée. La trajectoire se dissipe par diffusion et par réaction jusqu'au moment où la concentration des radicaux au voisinage du centre reprend la valeur qu'elle avait lorsque la trajectoire s'est formée. C'est à ce moment *en moyenne* que se forme la trajectoire suivante.

Pour faire une description mathématique du liquide irradié, à partir d'une trajectoire moyenne, il est commode d'introduire un « modèle de cellule » (« cell model »).

Le liquide est partagé en cellules dont chacune a un « volume cellulaire » (« cell volume »), V. Un certain temps sera nécessaire pour la dissipation de la trajectoire ; nous l'appellerons « durée de vie d'une trajectoire », τ.

Volume cellulaire et durée de vie d'une trajectoire sont liés par l'équation :

$$\nu \, V \, \tau = 1 \qquad (2\text{-}1)$$

où ν est l'intensité d'irradiation en nombre de trajectoires par unité de volume et de temps. Dans ce schéma, les trajectoires se forment aux centres des diverses cellules à des intervalles de temps égaux à τ. Il n'y a aucun gain ou perte de radicaux entre les cellules voisines puisqu'elles ont toutes la même concentration de radicaux.

3. Aspects mathématiques du problème.

1. *Les équations des trajectoires.*

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \, \nabla^2 c - k \, c^2 - k_s \, c_s \, c \qquad (3\text{-}1)$$

où c est la concentration de radicaux, c_s la concentration d'accepteurs, D la constante de diffusion des radicaux, k et k_s des constantes de vitesse de réaction.

La concentration c des radicaux peut se partager en deux parties : 1. la concentration du fond continu y que nous supposons constante dans l'espace ; 2. une concentration excédentaire c' introduite par la trajectoire :

$$c \, (\vec{r}, t) = c' \, (\vec{r}, t) + y \, (t) \qquad (3\text{-}2)$$

Le vecteur $\vec{r}$ représente ici un point quelconque de la cellule. Pour être rigoureux, nous n'avons pas le droit de supposer que la concentration du fond continu soit uniforme dans l'espace, même avec le modèle de cellule. La concentration des radicaux doit vérifier une relation périodique :

$$c \, (\vec{r}, \tau) = y \, (\vec{r}, o) = c' \, (\vec{r}, \tau) + y \, (\vec{r}, \tau) \qquad (3\text{-}3)$$

en tout point de la cellule. Nous montrerons dans les paragraphes suivants qu'en pratique, l'expansion pendant la durée de vie d'une trajectoire est assez grande pour que les inhomogénéités locales de y n'aient probablement aucun effet. Nous introduisons, plus loin, à la place de l'équation (3-3), une condition portant sur le nombre total des radicaux [voir (3-18)].

Nous admettrons que la concentration du fond continu y satisfait à l'équation :

$$\frac{dy}{dt} = - k \, y^2 - k_s \, c_s \, y \qquad (3\text{-}4)$$

Pour la description des transformations chimiques, ce qui nous intéresse en premier lieu est la quantité totale des diverses espèces chimiques aux divers moments, et en second lieu seulement leur distribution spatiale. L'intégration de c [équation (3-2)] dans le volume d'une cellule donne :

$$\int c \, d v = \int (c' + y) \, dv = w + y \, V \qquad (3\text{-}5)$$

où w est défini par :

$$w = \int c' \, dv \qquad (3\text{-}6)$$

De l'équation (3-5), on déduit :

$$\int \frac{\partial c}{\partial t} \, dv = \frac{dw}{dt} + V \, \frac{dy}{dt} \qquad (3\text{-}7)$$

L'intégration de (3-1) dans le même volume donne :

$$\int \frac{\partial c}{\partial t} \, dv = - k \int c^2 dv - k_s \, c_s \int c dv \qquad (3\text{-}8)$$

Nous avons supposé ici que c_s est une constante. Nous devons donc négliger les possibilités de distribution inhomogène et de consommation de l'accepteur. Nous avons fait, dans cette intégration :

$$\int \nabla^2 \, c \, dv = 0 \qquad (3\text{-}9)$$

En effet, grâce au théorème de la divergence, cette intégrale peut s'écrire :

$$\int \nabla^2 \, c \, dv = \int (\overrightarrow{\text{grad}} \; c)_n \; dS \qquad (3\text{-}10)$$

où dS est l'élément de surface du volume d'intégration (la « cellule »). Comme nous l'avons indiqué plus haut, le flux D $\overrightarrow{\text{grad}}\, c$ des radicaux à travers la surface d'une cellule est nul, d'où la relation (3-9).

L'équation (3-8) devient lorsqu'on introduit (3-2) et (3-7) :

$$\frac{dw}{dt} = - k \int c'^2 dv - (2 \, k \, y + k_s \, c_s) \, w. \qquad (3\text{-}11)$$

L'équation (3-11) est la principale équation des trajectoires.

2. *Le concept de « diffusion prescrite » (« prescribed diffusion »).*

Notre système est entièrement défini du point de vue chimique quand on connaît w et y. L'équation (3-11) renferme *implicitement* la diffusion, par l'intégrale du second membre.

Soit v' la quantité ayant la dimension d'un volume et définie par l'équation :

$$\int c'^2 \, dv = \frac{w^2}{v'} \tag{3-12}$$

Le volume ainsi défini contient la plupart des radicaux et nous le représenterons comme le « volume » réel de la trajectoire. Sa valeur initiale au moment de la formation de la trajectoire est v_0 et sa valeur maximum, au moment de la disparition de la trajectoire, sera prise égale au volume cellulaire V. Ainsi :

$$v_0 \leqslant v' \leqslant V$$

Compte tenu de cette définition, l'équation (3-11) devient :

$$\frac{dw}{dt} = -k\frac{w^2}{v'} - (2\,ky + k_8c_8)\,w \tag{3-13}$$

Tous les effets de la diffusion sont désormais contenus dans le terme v'. L'auteur a proposé dans un mémoire antérieur [3] (*) une loi pour v' comme fonction du temps pour des trajectoires cylindriques sans que sa validité ait été discutée. Le traitement présenté ici fournit la base d'un examen rigoureux de la validité de cette loi. On peut obtenir v' avec une précision arbitraire pour l'expansion d'une trajectoire isolée pourvu que l'équation (3-1) puisse être traitée par une méthode de perturbation. Une discussion plus poussée des détails mathématiques ne peut être faite maintenant, mais il apparaît que l'on obtient une précision satisfaisante.

L'équation (3-13) donne une description commode de l'expansion d'une trajectoire pour des traitements approchés à partir du moment où l'on peut donner des lois simples pour le volume de trajectoire v' (voir ci-dessus, § 4). Ce procédé a été désigné par l'auteur et le Docteur SAMUEL sous le nom de méthode de « diffusion prescrite » (« prescribed diffusion »).

(*) Dans ce mémoire antérieur, il n'était pas tenu compte de la présence d'un accepteur.

3. *Solution générale des équations de trajectoire.*

On peut transformer l'équation de trajectoire (3-13) en une équation linéaire par rapport à la variable w^{-1} dont la solution est :

$$w^{-1} = e^{\int (2ky + k_8c_8)\,dt}\left[k\int e^{-\int (2ky + k_8c_8)\,dt}\,\frac{dt}{v'} + \text{const.}\right] \tag{3-14}$$

La concentration du fond continu y satisfait à l'équation (3-4) dont la solution est :

$$y = \frac{k_8c_8y_0e^{-k_8c_8\,(t - t_0)}}{k_8c_8 + ky_0\left(1 - e^{-k_8c_8\,(t - t_0)}\right)} \tag{3-15}$$

où nous avons inclu la condition initiale $y = y_0$ pour : $t = t_0$.

La substitution de (3-15) dans (3-14) donne :

$$\frac{w_0}{w} = \left[1 + p\left(1 - e^{-q\,(x-1)}\right)\right]^2 e^{-(x-1)} \times \left[1 + kt_0w_0\int_1^x \left\{1 + p\left(1 - e^{-q\,(x'-1)}\right)\right\}^{-2} e^{-q\,(x'-1)}\,\frac{dx'}{v'}\right] \tag{3-16}$$

où nous avons utilisé la condition initiale $w = w_0$ pour $t = t_0$ et introduit les symboles suivants :

$$p = \frac{ky_0}{k_8c_8}, \quad q = k_8c_8t_0, \quad t/t_0 = x \tag{3-17}$$

A la disparition de la trajectoire, $x = X$ et w_0/w aura une valeur [calculée à partir de (3-16)] fonction des p et q dont on s'est servi. Une autre condition doit être satisfaite à ce moment : le nombre des radicaux présents dans la cellule doit être y_0 V, puisque, à ce moment, une autre trajectoire doit apparaître dans la cellule. La condition est donc :

$$w\,(X) + y\,(X)\,V = y_0V \tag{3-18}$$

La substitution de (3-15) dans (3-18) donne :

$$w\,(X) = y_0V\,\frac{(1 + p)\left(1 - e^{-q\,(X-1)}\right)}{1 + p\left(1 - e^{-q\,(X-1)}\right)} \tag{3-19}$$

Les deux équations (3-16) et (3-19) doivent être satisfaites simultanément pour le même ensemble de valeurs des paramètres, de sorte que ceux-ci ne peuvent être tous choisis arbitrairement. La signification physique est que la concentration de fond continu y_0 est déterminée pour une intensité d'irradiation et une concentration d'accepteurs données.

4. Lois régissant le volume de la trajectoire.

Pour utiliser les équations des trajectoires développées plus haut, il est nécessaire d'introduire des fonctions explicites du volume en fonction du temps (ou de x). Cela signifie que pour tout but pratique, il faut utiliser un modèle pour la trajectoire. Cependant, bien que le transfert linéaire d'énergie des particules chargées dans les liquides soit assez bien connu, par contre, on ne connaît pas du tout les rendements initiaux et les distributions spatiales des radicaux. Nous présentons dans ce paragraphe un modèle simple qui renferme au moins la plupart des caractères essentiels des trajectoires. Les simplifications principales sont l'utilisation de trajectoires linéaires et d'une densité de radicaux symétrique [voir équation (4-1) ci-dessous]. On néglige les variations de la densité d'ionisation du début à la fin de la trajectoire, des rayons δ, etc...

1. *La trajectoire en un seul stade.*

La trajectoire la plus simple est celle où la densité des radicaux est assez élevée pour qu'il se forme une trajectoire cylindrique correspondante. Au début, l'expansion d'une telle trajectoire est cylindrique, mais, du fait de sa longueur finie, elle devient plus ellipsoïdale au cours de son expansion. Nous considérons pour de telles trajectoires la distribution de radicaux suivante :

$$c' = \frac{w_0}{\pi^{3/2}}\, e^{-\frac{r^2}{4\,Dt} - \frac{z^2}{z_0^2 + 4\,Dt}} \qquad (4\text{-}1)$$

$$t_0 \leq t \leq t_0 + \tau$$

z étant la distance mesurée le long de la trajectoire et r perpendiculairement à la trajectoire.

L'origine du système de coordonnées est le centre de la trajectoire, dont la longueur est approximativement $2\,(z_0^2 + 4\,Dt_0)^{1/2}$. Une telle concentration satisfait à chaque instant l'équation de diffusion (sans recombinaison). Le volume prescrit v' s'obtient facilement :

$$v' = \frac{\left[\int c'\,dv\right]^2}{\int c'^2\,dv} = 8\,\pi\,Dt\,[2\,\pi\,(z_0^2 + 4\,Dt)]^{1/2} \qquad (4\text{-}2)$$

2. *La trajectoire en deux stades.*

Les particules de grande vitesse forment des trajectoires composées de « grappes » (« spurs ») isolées le long du trajet des particules. Le premier stade de l'expansion est une expansion sphérique autour de chaque grappe. Finalement, les grappes se fondent en un cylindre, et le second stade de l'expansion procède comme nous l'avons décrit plus haut.

Si nous calculons v' comme précédemment, avec pour c' une expression satisfaisant l'équation de diffusion, nous avons pour le premier stade :

$$v' = n\,[8\,\pi\,Dt]^{3/2} \qquad (4\text{-}3)$$

$$t_0 \leq t \leq t_1$$

où n est le nombre de grappes de la trajectoire et t_1 le temps nécessaire à leur réunion. A l'instant t_1, en supposant que la distribution ellipsoïdale est approximativement obtenue, on a pour v' au second stade :

$$v' = 8\,\pi\,Dt\,[2\,\pi\,(n^2 - 1)\,4\,Dt_1 + 4\,Dt]^{1/2} \qquad (4\text{-}4)$$

$$t_1 \leq t \leq t_0 + \tau$$

3. *Les paramètres des trajectoires.*

La figure 1 montre la relation entre les paramètres n et :

$$x_1 = \frac{t_1}{t_0} = \frac{r_1^2}{r_0^2}$$

pour deux particules : l'électron et le proton, représentatif des particules lourdes. Les valeurs de n sont rattachées à l'énergie de la particule au moyen de l'hypothèse que 90 eV sont dissipés pour chaque grappe. Les parcours des électrons sont tirés de LEA (2). Les valeurs de x_1 sont calculées sur la base de $r_0 = 10$ Å de manière à s'accorder approximativement avec le travail antérieur de SAMUEL et MAGEE (4). Les parcours des protons sont tirés de HIRSCHFELDER et MAGEE (6). Ces parcours correspondent à un corps de composition $(CH_2)_n$, tandis que les valeurs de LEA pour les électrons correspondent à l'eau. Pour les protons, des valeurs de x_1

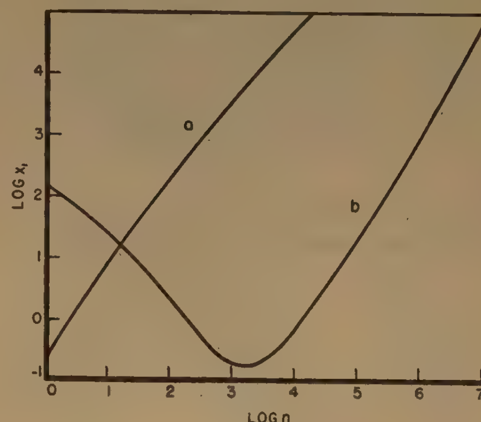


Fig. 1. — Le paramètre de trajectoires x_1 en fonction de n. La courbe a est pour les électrons et la courbe b pour les protons. La distance entre grappes est 2.10^{-7} x_1 cm et l'énergie de la particule 90 n eV.

inférieures à l'unité sont obtenues sur la base d'un parcours égal à :

$$2\,[(n^2 - 1)\,x_1 + 1]^{1/2}\,r_0 \text{ (avec } r_0 = 10\text{ Å)}$$

4. *Le volume de trajectoire.*

Les figures 2 et 3 montrent l'expansion relative v'/v_0 de la trajectoire en fonction de x pour des

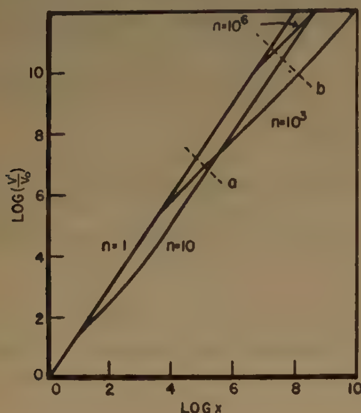


Fig. 2. — Expansion relative de trajectoire de l'électron en fonction de x pour diverses valeurs de n. Les intersections des lignes pointillées en a et b donnent les valeurs de X pour des intensités d'irradiation respectivement de 10^6 rep par seconde et 1 rep par seconde.

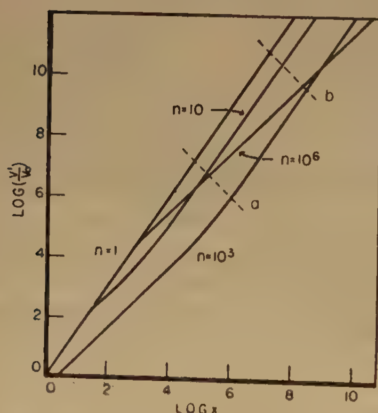


Fig. 3. — Expansion relative de trajectoire du proton en fonction de x pour diverses valeurs de n. Les intersections des lignes pointillées en a et b donnent les valeurs de X pour des intensités d'irradiation respectivement de 10^6 rep par seconde et 1 rep. par seconde.

valeurs des paramètres représentatives respectivement des électrons et des protons. Pour une trajectoire à deux stades, il est clair d'après l'équation (4-3) qu'au premier stade :

$$\frac{v'}{v_0} = x^{3/2}$$

puisque le volume est v_0 pour $t = 0$. Ainsi, la même droite représente toutes les expansions du premier stade. A la fin du premier stade commence l'expansion ellipsoïdale et la courbe d'expansion relative est légèrement inclinée par rapport à la droite originelle. Il est clair que toutes les courbes finissent par être parallèles à la droite du premier stade, car les ellipsoïdes deviennent plus sphériques par l'expansion Le cas où $n = 10$ illustre ce fait sur les deux figures.

La courbe correspondant au proton avec $n = 10^3$ illustre la trajectoire à un stade.

5. *Le volume cellulaire en fonction de l'intensité d'irradiation.*

Le volume cellulaire est donné en fonction de l'intensité d'irradiation par l'équation (2-1) :

$$V = \frac{1}{\nu\,\tau} \qquad (4\text{-}5)$$

Exprimée en une unité plus commune, l'intensité d'irradiation s'écrit :

$$\nu = \frac{2.10^{12}}{6\,n}\,I \qquad (4\text{-}6)$$

où I est exprimé en rep par seconde, et où nous admettons qu'il y ait en moyenne six radicaux par grappe. Utilisant (4-6) et $\tau = (X - 1)\,t_0$:

$$\frac{V}{v_0} = \frac{3.10^{12}\,n}{(v_0 t_0)\,(X - 1)}\,I \qquad (4\text{-}7)$$

Comme $v_0 = n\,(8\,\pi\,D t_0)^{3/2}$ et $t_0 = r_0^2/4\,D$, nous avons $n_0 t_0 = 2.10^{-30}\,n$, en prenant $r_0 = 10^{-7}$ cm et $D = 2.10^{-5}$ cm²/s.

Ainsi :

$$\log\frac{V}{v_0} = \log 1{,}5.10^{18} - \log(X - 1) - \log I \qquad (4\text{-}8)$$

Les lignes pointillées en a et b sur les figures 2 et 3 indiquent les volumes cellulaires pour des intensités d'irradiation respectivement de 10^6 rep par seconde et 1 rep par seconde.

5. Effet de l'accepteur dans le cas d'un faible fond continu.

Il est très intéressant, en radiochimie, de connaître la fraction des radicaux qui réagissent avec l'accepteur, soit S. On peut l'obtenir par l'équation :

$$S = \frac{1}{w_0}\int_{t_0}^{\tau} k_S c_S\,(w + yV)\,dt \qquad (5\text{-}1)$$

Dans le cas où $y = o$ et à l'aide de (3-16), on obtient :

$$S = q\int_1^X \frac{e^{-q(x-1)}\, dx}{1 + kw_o t_o \int_1^X e^{-q(x'-1)} \frac{dx'}{v'}} \tag{5-2}$$

En accord avec l'hypothèse $y = o$, nous prenons $X = \infty$ comme limite supérieure de l'intégrale. L'intégrale est, en général, difficile à évaluer bien que divers développements en série soient possibles dans certains cas particuliers. Un développement particulier utile s'obtient comme suit par intégration par parties :

$$S = \frac{1}{1 + kw_o t_o \int_1^\infty e^{-q(x-1)} \frac{dx}{v'}} \left[1 + q \int_1^\infty \frac{\left[kw_o t_o \int_x^\infty e^{-q(x'-1)} \frac{dx'}{v'} \right] e^{-q(x-1)}\, dx}{1 + kw_o t_o \int_1^x e^{-q(x'-1)} \frac{dx'}{v'}} \right] \tag{5-3}$$

Le terme principal dans ce développement donne une mesure de l'effet de l'accepteur qualitativement et semi-quantitativement correcte dans tous les cas. Cette fonction a été calculée pour des valeurs de q représentatives des électrons et des protons et les figures 4, 5 et 6 montrent les résultats.

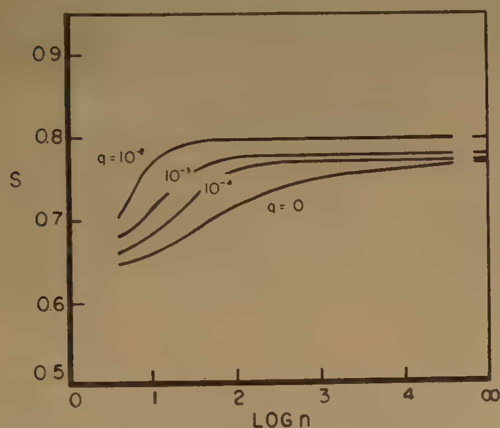


Fig. 4. — Réaction de l'accepteur pour les électrons en fonction de n pour diverses valeurs de q. L'énergie des particules primaires est 90 n eV.

On peut remarquer plusieurs points. Sur la figure 4, les courbes qui s'arrêtent à log $n = 1$ (à cause des difficultés de calcul) doivent s'élever pour log $n = o$ aux mêmes valeurs que pour log $n = \infty$, car pour des particules de très haute énergie, toutes les grappes sont en fait isolées.

Pour les grandes valeurs de log n, les courbes du proton (fig. 5) doivent coïncider avec celles de l'électron. Le minimum des courbes de S quand l'énergie croît doit être un effet réel. Cela signifie que la réaction de recombinaison ou « réaction F » (« forward reaction ») présente un maximum pour une certaine énergie de la particule.

La figure 6 montre les courbes donnant log $(S - S_o)$ en fonction de log q pour des particules choisies de diverses énergies. Cette représentation donne une mesure de l'effet de l'accepteur en fonction de sa concentration et conduit approximativement à des droites. La courbe supérieure pour $n = \infty$ (commune aux deux particules) a une pente d'*un demi*. Les pentes de toutes les autres droites sont inférieures à un demi. Il semble que, lorsque l'effet

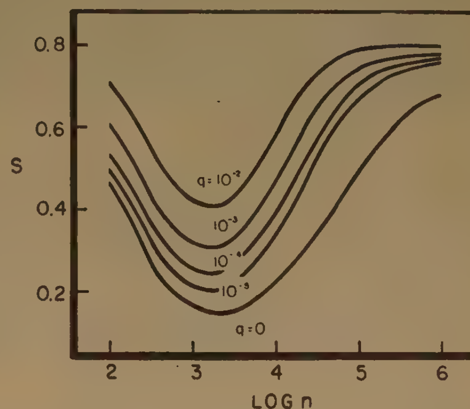


Fig. 5. — Réaction de l'accepteur pour les protons en fonction de n pour diverses valeurs de q. L'énergie des particules primaires est 90 n eV.

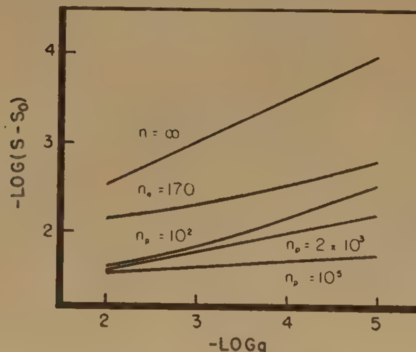


Fig. 6. — Réaction de l'accepteur en fonction de q pour diverses valeurs de n ; n_e se rapporte aux électrons, n_p aux protons et la ligne pour $n = \infty$ est commune aux deux. S_o est la valeur de S pour $q = 0$.

de l'accepteur augmente, par suite de l'augmentation de la densité d'ionisation, la courbe ait une pente plus faible. L'approximation sur S est cependant plus valide pour de faibles effets d'accepteur, de sorte que la validité générale des dernières considérations est inconnue.

6. Traitement approché dans le cas du fond continu de densité élevée.

Le degré auquel s'élève le fond continu de radicaux dépend de l'efficacité de l'accepteur. Si qX n'est pas grand devant l'unité, les radicaux formés sur une trajectoire ne peuvent être détruits au cours d'un cycle d'expansion et un fond continu se formera. Pour des intensités d'irradiation modérées, le volume cellulaire est grand et il serait normal de considérer le système comme homogène en radicaux de fond continu et en accepteur, ce qui permet d'utiliser les conditions ordinaires d'état stationnaire de la cinétique chimique. Cette méthode a été très largement utilisée en radiochimie. Par exemple, le système d'équations chimiques s'appliquant au système décrit dans ce mémoire est :



$$\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{I}\,\Phi} \mathrm{R} \qquad (6\ a)$$



$$2\,\mathrm{R} \xrightarrow{k} \mathrm{R}_2 \qquad (6\ b)$$



$$\mathrm{R} + \mathrm{S} \xrightarrow{k_S} \mathrm{RS} \qquad (6\ c)$$

où I est l'intensité d'irradiation en radicaux formés par seconde et $\mathrm{I}\,\Phi$ le nombre de radicaux échappant par seconde à la recombinaison, déterminé par les calculs donnés plus haut.

On trouve une concentration de radicaux à l'état stationnaire égale à :

$$c = \frac{(k_S c_S)}{2\,k}\left[\sqrt{1 + \frac{4\,k\,\mathrm{I}}{(k_S c_S)^2}} - 1\right] \qquad (6\text{-}1)$$

Un cas où l'on pense que cette suite de réactions donne bien le mécanisme réel est la radiolyse du DPPH (*), qui a été largement étudiée par Magat et coll. ([7]) et Chapiro et coll. ([8], [9]).

Une approximation pour l'essentiel équivalente peut bien sûr s'obtenir à partir des équations de trajectoires présentées plus haut. Si nous supposons que l'on puisse distinguer deux stades de la réaction, l'un étant essentiellement la recombinaison des radicaux et l'autre la réaction avec l'accepteur, nous pouvons décrire le second stade par l'équation (3-13) en omettant le terme en w^2 :

$$\frac{dw}{dt} = -\,(2\,k\,y + k_S c_S)\,w \qquad (6\text{-}2)$$

La condition initiale portant sur w est maintenant que pour $t = o$, $w = w'_o$, nombre de radicaux échappant à la recombinaison, puisque le terme en w^2 est omis. L'équation correspondante pour la disparition de y est (3-4). Le système des deux équations peut être résolu grâce à la condition de périodicité (3-19).

Cette description du cas de fond continu non nul prend en considération la variation périodique de la concentration des radicaux dans le fond continu. Toutefois, dans un domaine de conditions assez large, les résultats sont pour l'essentiel identiques à ceux du traitement habituel par l'état stationnaire. En particulier, l'équation (6-1) donne approximativement la concentration de fond continu y_0. Ce traitement sera discuté dans une publication ultérieure.

7. Discussion.

La littérature récente en radiochimie montre que l'on tient compte, en général, des effets de trajectoire, bien que des méthodes convenables de description quantitative fassent défaut dans une large mesure. Le manque de place ne permet pas une revue de toute la littérature pertinente.

Dans la radiochimie de l'eau, le concept de « rendement moléculaire » en H_2 et H_2O_2, par suite de la réaction des radicaux dans une trajectoire en expansion, s'est avéré utile. Ce point de vue a été développé par Allen et coll. ([11], [12], [13]), Hart ([14]) et d'autres. Une récente revue de la radiochimie de l'eau et des solutions aqueuses a été faite par Haissinsky et Lefort ([15]).

La comparaison directe du travail théorique présenté plus haut avec l'expérience est malheureusement impossible par suite des diverses difficultés déjà mentionnées. Comme essai de comparaison, nous allons examiner la récente étude de Sworski ([16]) sur l'action acceptrice de l'ion brome dans l'eau. L'auteur présente la preuve que le rendement moléculaire de l'eau a été abaissé par l'addition de brome et montre que la représentation du rendement en H_2O_2 en fonction de la racine cubique de la concentration en bromure donne une droite. Ce fait montre qu'une représentation de log $(S - S_0)$ en fonction de log q (comme sur la figure 6) aurait une pente d'*un tiers*, la même pente que notre courbe calculée (non indiquée sur la figure 6) pour $n_e = 5.000$,

(*) Le DPPH est le radical diphénylpicrylhydrazyle. Son utilisation en cinétique a été introduite par Bawn et Mellish ([10]).

valeur appropriée aux rayons γ du cobalt. Des études systématiques de l'efficacité de l'accepteur pour la même espèce de particules à différentes énergies seraient profitables.

MacDonnel et Hart ([17]) ont étudié les rendements des produits « moléculaires » dans les solutions de sulfate ferreux avec une série de particules différentes, rayons γ du cobalt, rayons β du tritium, rayons α du Po^{210} et produits de recul des réactions B^{10} (*n*, α) Li^7 et Li^6 (*n*, α) H^3. Les résultats de cette étude semblent en accord général avec le modèle présenté ici. L'étude par Toulis ([18]) de la décomposition de l'eau par les protons et les ions hélium accélérés au cyclotron montre la diminution attendue des produits moléculaires avec l'énergie.

Les calculs résumés par les diverses figures de ce mémoire ont été effectuées avec des valeurs choisies des paramètres qui doivent être utilisés. Il est probable que des modifications importantes de ces paramètres soient nécessaires avant que la comparaison avec l'expérience soit possible. Espérons que des calculs tels que ceux-ci seront utiles pour l'établissement d'idées qualitatives telles que la variation des rendements radicalaires avec l'énergie des particules et l'efficacité de l'accepteur, et finalement pour la détermination quantitative des caractères géométriques des trajectoires de particules.

L'auteur tient à faire connaître l'influence qu'a eue le Docteur A. H. Samuel sur le présent travail. Il voudrait remercier le Professeur M. Burton, M. A. Kupperman et le Docteur M. Monchick pour avoir lu le manuscrit et fait des suggestions intéressantes, ainsi que Miss Mary Daugherty qui a mené les calculs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Jaffe (G.). — *Ann. Phys. Lpz* (1913), **42**, 303.
(2) Lea (D. E.). — *Actions of Radiation on Living Cells* (Cambridge University Press, Cambridge, 1947).
(3) Magee (J. L.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 3270.
(4) Samuel (A. H.) et Magee (J. L.). — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1080.
(5) Kuppermann (A.) et Magee (J. L.). — A paraître prochainement.
(6) Hirschfelder (J. O) et Magee (J. L.). — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 207.
(7) Prévot-Bernas (A.), Chapiro (A.), Cousin (C.), Landler (Y.) et Magat (M.). — *Disc. Farad. Soc.* (1952), **12**, 98.
(8) Chapiro (A.). — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**, 165.
(9) Chapiro (A.), Boag (J. W.), Ebert (M.) et Gray (L. H.). — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, 468.
(10) Bawn (C. E. H.) et Mellish (S. F.). — *Trans. Farad. Soc.* (1951), **47**, 1216.
(11) Allen (A. O.). — *Farad. Soc. Disc.* (1952), **12**, 79.
(12) Allen (A. O.), Hochanadel (C. J.), Ghormley (J. A.) et Davis (T. W.). — *J. Phys. Chem.* (1952), **56**, 575.
(13) Allen (A. O.). — *Radiation Research* (1954), **1**, 85.
(14) Hart (E. J.). — *Radiation Research* (1954), **1**, 53.
(15) Haissinsky (M.) et Lefort (M.). — *Congrès « Transformazioni Chimiche »*, Milan-Rome, 1953.
(16) Sworski (T. J.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76**, 4687.
(17) MacDonnel (W. R.) et Hart (E. J.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76**, 2121.
(18) Toulis (W. J.). — *University of California Radiation Laboratory Publication*, UCRL-583 (1950).

DISCUSSION

M. Weiss. — Je voudrais demander au Professeur Magee en quoi son travail est lié au traitement bien connu de H. A Kramers, qui n'est pas mentionné dans son article et qui se rapporte en particulier au cas des liquides.

M. Magee. — Kramers considère le cas pour lequel la recombinaison des ions l'emporte sur la diffusion. Il s'est surtout intéressé à l'ionisation par les particules α dans les gaz rares à l'état liquide. La recombinaison des radicaux est moins rapide que celle des ions pour une même distribution géométrique puisqu'il n'y a plus d'attraction à longue distance. Mon traitement dit « de diffusion » dans lequel on considère essentiellement la recombinaison des radicaux comme une perturbation de la diffusion, n'est qu'une approximation raisonnable si la recombinaison est assez lente. Dans le cas du rayonnement γ, il n'y a que 20 % des radicaux qui se combinent en tout pour former les « produits moléculaires » et ainsi nous considérons que l'approximation est bonne. Dans le cas d'une densité de radicaux plus grande, il est certainement vrai que la validité de ce traitement est remise en question.

M. Lefort. — Le Docteur Gray a indiqué que ses calculs, basés sur la détermination du TEL, conduisaient pour les rayons γ de faible densité ionique à une proportion d'environ 13 % de l'énergie utilisée pour le rendement « moléculaire » produit dans les régions de grande densité en radicaux libres. Il a également montré qu'il y avait un certain désaccord entre cette valeur et la valeur de β = 0,2 obtenue à partir des résultats expérimentaux mentionnés par Hart et Miller. Mais il faut remarquer que les observations expérimentales ne donnent probablement pas la véritable proportion des deux types de réactions : réaction dite « moléculaire » dans les grappes d'ions, et réaction radicalaire dans le volume de toute la solution. En effet, la recombinaison H + OH élimine probablement toujours des radicaux et ce n'est que dans des conditions exceptionnelles que l'on pourrait peut-être observer le rendement radicalaire initial. Par exemple, si l'on prend la valeur indiquée par Dainton et Rowbottom pour G_r mesuré lors de la radiolyse de l'eau oxygénée, c'est-à-dire environ 10 et $G_{H_2} = 0,45$ comme rendement moléculaire, alors on a :

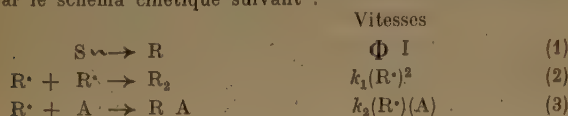
$$\beta = \frac{2\ G_{H_2}}{G_R + 2\ G_{H_2}} = \frac{10,9}{0,9} \sim 0,1$$

2. Une deuxième remarque doit être faite sur l'utilité pour le radiochimiste de calculs comme ceux du Docteur Gray. Ils sont la base indispensable de toute construction solide d'un mécanisme précis tendant à expliquer l'action des rayons ionisants sur les solutions aqueuses. Mais d'un autre côté, ils ne doivent pas trop s'attacher à expliquer immédiatement les résultats expérimentaux surtout parce que ces derniers ne sont pas toujours clairement interprétés. De plus, il nous manque malheureusement trop de données pour pouvoir facilement appliquer les résultats de ces calculs aux observations expérimentales. Il est évident, par exemple, que l'hydrogène moléculaire ne doit pas varier pour un TEL donné s'il est dû à une réaction de neutralisation du type $H_2O + e \rightarrow H_2 + O^-$ (Haissinsky-Magat), alors que l'on doit pouvoir observer une influence de certains solutés si H_2 est précédé par H atomique.

3. Je voudrais demander au Professeur Magee s'il a une idée des dimensions qui seraient nécessaires pour les « spurs » tels qu'il les a définis, pour expliquer les nouveaux résultats de A. O. Allen sur la radio-oxydation des nitrites. En effet, dans ce travail, les ions nitrites interviennent déjà à une concentration assez basse et diminuent la formation de H_2O_2, de sorte que l'auteur pense que les dimensions des « spurs » devraient être plus grandes que ce que l'on suppose généralement.

M. Magee. — Puisque les constantes de vitesses des réactions entre les radicaux et capteurs ne sont pas connues, on ne peut obtenir une telle information. Je ne connais pas de résultats expérimentaux qui soient nettement en désaccord avec les faibles dimensions supposées par Samuel et moi-même.

M. Chapiro. — Au sujet de la communication de M. Magee. — Le cas de l'irradiation d'un solvant S contenant un intercepteur de radicaux libres (« scavenger ») peut être représenté par le schéma cinétique suivant :



	Vitesses	
S ⇝ R	Φ I	(1)
$R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R_2$	$k_1(R^{\cdot})^2$	(2)
$R^{\cdot} + A \rightarrow R\ A$	$k_2(R^{\cdot})(A)$	(3)

où $R^{\cdot}$ désigne les radicaux libres formés et A l'intercepteur.

La cinétique d'un tel système est entièrement déterminée si l'on connaît à chaque instant la concentration des radicaux libres $(R^{\cdot})$. Or, cette grandeur évolue très rapidement en fonction du temps par suite de la superposition des grappes de radicaux créés sur le passage des particules ionisantes.

Par ailleurs, la concentration des radicaux à l'intérieur d'une grappe décroît rapidement :

I. par diffusion;
II. par recombinaison, réaction (2) ;
III. par combinaison avec l'intercepteur, réaction (3). (Voir équation (4-1) de la communication du Professeur Magee.)

Schématiquement, la fonction $(R^{\cdot}) = f(t)$ peut être représentée par une courbe très rapidement décroissante.

La superposition graphique de courbes de ce type donne une image de l'ensemble du phénomène. C'est ainsi que les figures 1 et 2 montrent l'influence de l'intensité et de la concentration de l'intercepteur sur la forme de la fonction $(R^{\cdot}) = f(t)$. Pour simplifier, on a supposé que les grappes se formaient à des intervalles de temps égaux. On voit sur les figures que la superposition des trajectoires créé un fond continu (f.c.) de radicaux libres et que l'importance relative du fond continu peut devenir très grande aux très fortes intensités où les grappes se forment à des intervalles de temps très courts (fig. 1) et aux petites concentrations d'intercepteur où la concentration des radicaux libres possède une longue « traînée » à décroissance lente (fig. 2. Dans le fond continu, la concentration des radicaux libres est pratiquement uniforme et on peut appliquer les équations de la cinétique classique. Par contre, dans une grappe isolée, la concentration des radicaux $R^{\cdot}$ évolue très rapidement au cours du temps. Les processus I et II sont surtout importants dans la phase initiale de l'existence de la grappe lorsque la concentration locale des radicaux est très élevée. Au fur et à mesure que $(R^{\cdot})$ décroît, le processus (III) devient de plus en plus important aux dépens de (II) et, à partir d'une certaine valeur critique de $(R^{\cdot})$, la réaction (2) sera négligeable devant (3). La cinétique de la disparition de l'intercepteur peut donc se décomposer en une somme de deux termes dont l'un correspond à la réaction dans le fond continu et l'autre à la réaction dans les grappes. Or, si l'on définit une « concentration critique » de l'intercepteur (A_{crit}) comme la concentration de A nécessaire pour intercepter une fraction bien déterminée des radicaux primaires, on peut montrer facilement que $(A)_{crit}$ est directement proportionnelle à la concentration des radicaux $R^{\cdot}$ dans le système irradié (*J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 165). Il résulte de ce qui précède que cette concentration critique peut elle-même se décomposer en une somme de deux termes dont l'un corsespond à la réaction dans le fond continu et est, par conséquent, proportionnel à la racine carrée de l'intensité (*loc. cit.*) et l'autre se rapporte à la réaction dans les grappes primaires. Ce dernier terme doit varier peu avec l'intensité. Nous avons montré que dans le cas de la radiolyse des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) dans le chloroforme et l'acétate de méthyle, on pouvait effectivement décomposer les valeurs de $(DPPH)_{crit}$ en deux termes de ce type (cf. fig. 5 de la référence citée). Ce résultat montre que l'on peut pratiquement assimiler la réaction d'interception dans chaque grappe à une réaction avec des radicaux primaires ayant une concentration $(R^{\cdot})^{o}$ à peu près constante. Cette grandeur $(R^{\cdot})^{o}$ est très mal définie physiquement ; elle correspond à une valeur moyenne de la

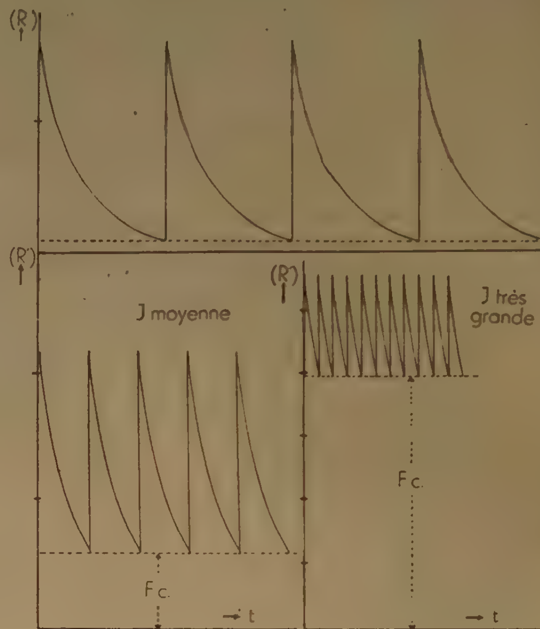


Fig. 1.

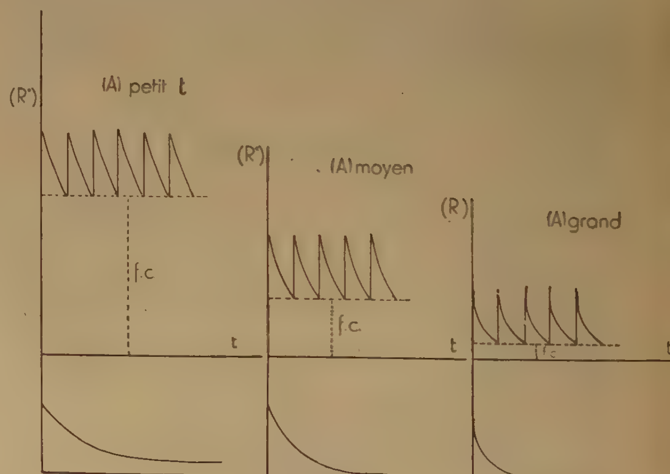


Fig. 2.

concentration des radicaux primaires dans la grappe au moment où se produit la majeure partie de la réaction. Aussi faut-il considérer pour le moment $(R^{\cdot})^{0}$ comme une grandeur empirique.

Remarquons enfin que l'on peut déduire des considérations qui précèdent que les « produits moléculaires » formés au cours de la phase initiale de la vie d'une grappe par la réaction (2) doivent apparaître avec des rendements radiochimiques décroissants au fur et à mesure que la concentration de l'intercepteur augmente. Je pense que c'est ainsi qu'il faut interpréter les résultats obtenus par Cottin et Lefort d'une part et Collinson, Dainton et MacNaughton d'autre part (voir ce congrès) d'après lesquels les « rendements moléculaires » de la radiolyse de l'eau décroissent en présence de quantités croissantes d'intercepteur, très efficaces comme l'acrylonitrile et l'amide acrylique respectivement. Il serait intéressant de rechercher également la formation de « produits moléculaires » dans la radiolyse d'un monomère pur dans lequel les radicaux primaires sont enfermés dans des « cages » de molécules réactives.

M. Haissinsky. — La théorie de Magee tend à montrer que les soi-disant « rendements moléculaires » peuvent varier avec la présence d'un soluté et avec la concentration de celui-ci. Ceci correspond d'ailleurs aux résultats expérimentaux désormais bien établis par Sworski, Hart, Allen et, comme nous le verrons, par le travail qui va être présenté par Cottin et Lefort, à l'exception de l'hydrogène moléculaire produit par les rayons α. Ainsi les termes « rendements moléculaires » ne peuvent pas avoir la signification que leur avait attribuée Allen en introduisant les réactions F et E, c'est-à-dire de valeurs *constantes* pour une énergie de particules ou densité d'ionisation donnée. On se demande alors s'il est bien utile de conserver ces réactions qui sont simplement des conséquences de combinaisons radicalaires et qui sont variables avec la composition du milieu. Il faut cependant reconnaître le mérite d'Allen, relativement à l'image initiale de Lea-Gray, d'avoir attiré l'attention sur le fait que même dans le cas des rayons électromagnétiques et des électrons, la densité d'ionisation est partiellement inhomogène et peut conduire à une formation de produits moléculaires (à rendement souvent variable).

La théorie devrait, d'autre part, expliquer l'asymétrie qui se manifeste entre les produits des ions positifs (essentiellement oxydants) et des ions négatifs ou des électrons (éventuellement réducteurs) et qui sera démontrée clairement dans la communication de Cottin et Lefort. On verra, en effet, la constance remarquable de H_2 produit par les rayons α. La différence entre le comportement de H_2 et H_2O_2 ne peut pas s'expliquer par la répartition des radicaux OH, puisque d'après la théorie les ions positifs sont plus uniformément distribués que les porteurs de charges négatives.

M. Gray. — J'ai entrepris de calculer la part de l'énergie totale dissipée par une particule ionisante d'une énergie initiale donnée qui est cédée par des électrons qui se propagent assez lentement pour que leur taux de pertes d'énergie instantanée soit supérieur à 25 KeV/μ, et qui ont cependant assez d'énergie pour produire au moins trois paires d'ions. Pour satisfaire à ces deux conditions, l'énergie d'un électron doit se trouver entre 0,06 et 0,51 KeV. Il apparaît que même dans le cas de rayonnements aussi durs que les rayons γ du ^{60}Co, environ 13 % de toute l'énergie sont dissipés par des électrons lents qui satisfont ces conditions. Le rapport passe à 20 % pour des rayons X de tension moyenne et en suivant la courbe de la figure 7 on a un bon accord avec les rendements observés d'hydrogène moléculaire. L'identification des deux phénomènes n'est cependant qu'hypothétique. Mes calculs sont basés sur la formule de Bethe-Block et ne sont relatifs qu'à la vitesse de perte d'énergie par les particules ionisantes. C'est aux chimistes de statuer, d'après les résultats expérimentaux rapportant la production d'hydrogène moléculaire, sur la constance du rendement en présence de solutés divers, et sur la question de savoir si cet hydrogène moléculaire est formé dans les régions de grande dissipation locale d'énergie — c'est-à-dire les « points chauds » de A. O. Allen — auxquelles mes calculs se rapportent.

M. Burton. — D'après la discussion, il semble que le moment soit venu d'abandonner le terme de rendement moléculaire (d'H_2 et d'H_2O_2) parce qu'il est préjudiciable à notre méthode de penser. Il implique un mécanisme qui est peut-être une interprétation d'un phénomène, mais le phénomène peut se passer du mécanisme. Les faits expérimentaux sont correctement représentés par la réaction d'ensemble (et *non pas l'équation*) :



$$H_2O \rightsquigarrow H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2,\ ? \qquad (0)$$

La marque (0) indique qu'il s'agit d'une réaction d'ensemble et le point d'interrogation correspond à la remarque du Professeur Dainton selon laquelle l'on ne doit pas oublier l'oxygène atomique O, ou d'autres entités dont l'existence a été suggérée par Haissinsky, Magat, Hart et d'autres. Les rendements pourraient être représentés par les symboles $G_E(H)$, $G_E(OH)$, $G_E(H_2)$, $G_E(H_2O_2)$, etc... (suggestion due à Hochanadel et Ghormley) qui représentent les rendements les premiers détectables des produits spécifiques de l'eau (d'où l'indice E), sans préjudice d'un mécanisme particulier (voir par exemple article à paraître de H. A. Dewhurst et M. Burton, *J.A.C.S.* sur « la radiolyse des solutions aqueuses d'hydrazine »). Cette méthode de présentation met en lumière le fait qu'un rendement particulier observé peut être un artefact résultant de méthodes spéciales employées pour les mesures. L'existence de l'artefact doit être envisagée au même titre que la valeur numérique réelle du rendement, pour l'interprétation du mécanisme.

Pour passer des différents symboles existant déjà à ce qui vient d'être suggéré sur une base purement expérimentale, on peut indiquer dans le tableau la correspondance entre les notations R, F et E d'Allen, et 1, 2, 3 de Hart :

Suggestion actuelle	Allen	Hart
G_E (H)	$G_R + 2\ G_E$	$G_1 + G_3$
G_E (OH)	G_R	G_1
G_E (H_2)	G_R	1/2 G_2
G_E (H_2O_2)	$G_F + G_E$	1/2 G_2 + 1/2 G_3

M. Lefort. — Je suis très heureux de voir que le Professeur Burton insiste sur la confusion qu'a fait naître la notation des réactions dites « moléculaires » F et E (ou 2,3). Dans l'article que nous présenterons demain, M. Cottin et moi-même insistons sur l'arbitraire de ces symboles. Les derniers résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les solutions d'acrylonitrile, joints à ceux tout récents également de Sworski et d'Allen lui-même, montrent que la notation proposée par le Professeur Burton, beaucoup plus souple, correspond beaucoup mieux à la réalité. Nous l'avions d'ailleurs adoptée dès que nous avions constaté, avec de nombreux autres chercheurs, que les produits primaires de la radiolyse de l'eau ne se limitaient pas à OH et H ; c'est également cette notation que j'indique dans un ouvrage qui vient de paraître (*).

M. Gray. — Du point de vue physique, il y a une différence entre les plus grandes concentrations de radicaux que l'on peut atteindre avec un électron ou avec un proton ou une particule α bien qu'un électron et un proton de même vitesse aient le même TEL. En effet, quand un électron perd son énergie à un taux de 35 KeV/μ, il n'y a plus de quoi produire que trois ou quatre paires d'ions avant de s'arrêter. La probabilité d'interaction entre radicaux compris dans un groupement

(*) *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 1955, II, 99, éd. Masson, Paris.

isolé de trois ou quatre paires ne peut être la même que celle de l'interaction entre des radicaux formés à des distances moyennes analogues, mais tout le long d'une trajectoire étendue. Les chances d'interactions entre radicaux et soluté sont certainement plus grandes dans le premier cas. Quand la vitesse de perte d'énergie le long d'une trajectoire de particule α (150 KeV/μ), elle est environ cinq fois plus grande que celle d'un électron très lent. Donc les radicaux, au moment de leur formation sont environ cinq fois plus rapprochés les uns des autres. Si l'hydrogène moléculaire résulte de ces concentrations très denses de radicaux, on doit s'attendre à ce que le rendement en H_2 des rayons α soit bien moins influencé par les solutés que celui des rayons X et γ. Ceci semble en accord avec les observations de Lefort et dautres.

M. Burton. — Il faut noter que selon les expériences de Sworski, il y a un faible mais indubitable effet du pH sur $G_E(H_2)$ dans la radiolyse de solutions aqueuses de bromure par les rayons γ du ^{60}Co.

M. Magat. — En spectrographie de masse, on trouve que la nature et dans une grande mesure la quantité relative des ions produits sont indépendants de l'énergie des électrons incidents pourvu que celle ci soit supérieure à 50-75 eV. Il paraît donc difficile de concevoir que la formation des produits moléculaires, s'ils proviennent des réactions primaires du type :



$$H_2O \rightsquigarrow H_2 + O^* \text{ (ou } O^-) \quad (1),$$

puisse dépendre du TEL. On est donc amené à penser que les produits moléculaires résultent des recombinaisons 2 H $\rightarrow H_2$ (2) et 2 OH $\rightarrow H_2O_2$ (3). Mais dans ce cas, comme l'a souligné M. Lefort, le produit moléculaire le plus important H_2O, résultant de la recombinaison H + OH nous échappe et $G_{mol} > G_{H_2} + G_{H_2O_2}$.

On peut comprendre dans ce cas pourquoi $G_{H_2O_2}$ varie plus d'un intercepteur à un autre que G_{H_2}. En effet, la constante de vitesse de la réaction (3) est sûrement plus petite que celle de la réaction (2). En d'autres termes, l'interception des OH est plus facile. Mais peut-on conclure que l'interception est complète du fait que le rendement radicalaire (ou moléculaire) est indépendant de la concentration de l'intercepteur dans un certain intervalle de concentration de celui-ci ? Je ne le crois pas. En effet, R. M. Noyes vient de montrer dans un très intéressant article, paru très récemment dans *J. Am. Chem. Soc.* (p. 2042, **77**, 1955) que dans le cas où une paire de radicaux est produite dans un acte réactionnel, et les radicaux diffusent trois stades sont à distinguer : *a*) les radicaux se recombinent dans la cage ; *b*) ils sortent de la cage, mais sont suffisamment proches pour que la recombinaison des radicaux jumeaux soit probable ; *c*) leur diffusion est suffisamment avancée pour que la recombinaison des radicaux appartenant à des paires différentes, soit aussi probable que celle des radicaux jumeaux. Cette image ne s'applique pas exactement au cas de la radiochimie, mais je pense que les conclusions sont en gros valables. Or, Noyes trouve que la concentration de l'intercepteur nécessaire pour intercepter *tous* les radicaux ayant atteint le stade (*c*) est sensibement plus faible que celle nécessaire pour commencer à intercepter dans le stade (*b*), l'interception complète au stade (*a*) étant pratiquement impossible. En augmentant progressivement la concentration de l'intercepteur, on atteint d'abord un premier palier de rendement radicalaire (ou moléculaire), mais ensuite ce rendement augmente et atteint un deuxième palier pour croître ensuite de nouveau. Ce deuxième palier serait à rechercher, mais il n'est pas impossible que la concentration de l'intercepteur nécessaire pour l'atteindre soit telle que l'effet direct sur celui-ci ne soit pas négligeable.

M. Weiss. — Je pense qu'il n'existe aucune information réelle sur la distribution initiale des radicaux libres dans les trajectoires des particules rapides. Il ne semble, en tous cas, pas justifié de ne considérer que les précurseurs ioniques des radicaux, car les radicaux peuvent être formés aussi à partir des molécules excitées, par exemple dans le cas de l'eau :



$$H_2O^* \dashrightarrow H + OH$$

M. Alexander. — Le Docteur Chapiro pourrait-il nous dire si le rendement devient indépendant de la concentration dans la même région pour les solutions aqueuses et non aqueuses ?

M. Chapiro. — Dans le cas des solutions de DPPH, les « concentrations critiques » sont généralement comprises entre 10^{-4} et 3.10^{-3} M. C'est-à-dire qu'elles sont du même ordre de grandeur que les valeurs que l'on trouve pour différents solutés chimiques et biologiques dans les solutions aqueuses. Toutefois, ces concentrations critiques varient de façon notable avec la nature du solvant organique employé et avec l'intensité du rayonnement (cf. *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 165).

M. Lefort. — A propos de la concentration à partir de laquelle on observe « l'effet de dilution », il faut signaler que des calculs analogues à ceux de Chapiro ont été faits pour les solutions aqueuses (Dainton, 1946), *J. Phys. Chem.*, 1946, **52**, 490 ; Weiss, *Trans. Far. Soc.*, 1947, **43**, 314 ; Lefort, *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 791). La concentration critique à partir de laquelle le rendement n'augmente plus ou presque plus, peut varier avec la nature du soluté. Pour donner une idée, elle est par exemple d'environ 5.10^{-5} M pour le sulfate ferreux, de 10^{-2} M pour le sulfate d'hydrazine (expériences en cours non publiées) et de 10^{-3}M pour l'arsénite de sodium.

EFFETS CHIMIQUES DUS A L'EXCITATION PAR LES ÉLECTRONS SECONDAIRES PRODUITS PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS

par JOSEPH WEISS
University of Durham King's College, Newcastle (Angleterre)

(Traduit par M. LEFORT)

Manuscrit reçu le 26-4-55

SOMMAIRE

On sait bien que l'énergie cédée par les électrons secondaires produits par les rayonnements ionisants est utilisée pour des processus d'excitation et d'ionisation, et que les électrons secondaires sont laissés avec une énergie cinétique inférieure au niveau d'excitation le plus bas des molécules présentes dans le système. Cela peut être d'une importance particulière dans les systèmes à deux ou plusieurs composants, car dans ce dernier cas, avec la diminution d'énergie des électrons, l'excitation (et ionisation) sera limitée aux molécules dont le potentiel d'excitation est suffisamment bas. Cela continuera tant que l'énergie cinétique des électrons secondaires sera supérieure au niveau d'excitation le plus bas des molécules présentes dans le système (cf. WEISS, *Nature*, 1954, **174**, 78).

L'application de ces principes à la chimie des radiations et à la fluorescence induite par radiations est discutée.

On sait que l'énergie cédée par les rayonnements ionisants au milieu absorbant est finalement utilisée pour :

1. la création de divers états excités ;
2. l'ionisation ;
3. la production d'électrons secondaires d'énergies cinétiques inférieures au niveau d'excitation le plus bas.

Au cours des premiers travaux sur la chimie des radiations de l'eau et des solutions aqueuses, l'attention était surtout centrée sur les processus d'excitation. En particulier, pour les solutions diluées où l'effet indirect du rayonnement sur le solvant (l'eau) prédomine, on supposait que l'action chimique était entièrement due à des molécules d'eau excitées d'une nature spéciale (hypothèse de FRICKE [1] sur « l'eau activée »).

Après l'introduction de l'hypothèse des radicaux libres, on a pensé que dans le cas particulier de l'eau, les effets chimiques étaient surtout dus à la formation d'atomes d'hydrogène et de radicaux OH d'après le processus global [2a] :

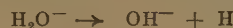


$$H_2O \rightarrow H + OH$$

Le mécanisme précis selon lequel ces radicaux sont produits n'était pas spécifié. Dans les années qui suivirent, on eut de plus en plus tendance à attribuer aux processus d'ionisation la formation de ces radicaux, les ions primaires H_2O^+ et H_2O^- conduisant aux radicaux selon [3] :



$$H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH$$



$$H_2O^- \rightarrow OH^- + H$$

et on ne tenait plus compte de la participation des molécules excitées.

I

On doit reconnaître que les réactions chimiques induites par le rayonnement peuvent être en général initiées, non seulement par les radicaux, mais aussi par les ions et molécules excitées initialement formées. Dans la solution, il est difficile de fournir des preuves de la participation des molécules excitées. L'émission de lumière qui fournirait une telle preuve a été rarement observée car la prédissociation ou la réaction chimique des molécules excitées sont généralement favorisées. Une émission de lumière appréciable n'a lieu que pour quelques systèmes spéciaux, tels que ceux des compteurs à scintillations liquides. Cependant, on doit s'attendre à la formation de molécules excitées, qui puissent participer à la production de radicaux libres : par exemple pour l'eau [2b] :



$$H_2O^* \rightarrow H + OH \qquad (1)$$

on a également suggéré que le processus conduisant au rendement « moléculaire » décrit par ALLEN, provienne de l'interaction de molécules d'eau excitées,

distribuées en grande densité autour des trajectoires des particules ionisantes ([2b]).

D'après nos théories précédentes sur la perte d'énergie des particules ionisantes, une bonne partie des excitations (ainsi que des ionisations) sont dues à des électrons secondaires produits à la suite de l'absorption du rayonnement primaire.

La section efficace (Q_n) de l'excitation par des électrons rapides est donnée par ([4]) :

$$Q_n \propto \frac{e^2}{m\,v^2} \left| x_{on} \right|^2 \ ln \ \frac{mv^2}{E_{on}} \qquad (2)$$

où e, m, v sont la charge, la masse et la vitesse de l'électron, et x_{on} le moment électrique dipolaire et E_{on} l'énergie d'excitation correspondant à la transition ($o \rightarrow n$) ; ainsi, cette section efficace est *proportionnelle à la probabilité de transition optique* et approximativement inversement proportionnelle à l'*énergie des électrons*. Au fur et à mesure que les électrons sont ralentis, la probabilité de l'excitation de transitions interdites croît sans doute, par suite de l'échange entre un électron atomique et l'électron incident ; cependant, ces transitions interdites sont en général moins importantes puisqu'elles n'ont lieu que très près du seuil énergétique de cette transition particulière. Comme on l'a fait remarquer ([5]), le cas d'un système à deux ou plusieurs composants diffère de celui d'un système à un seul composant en ce qui concerne les processus possibles d'excitation. Par exemple, dans une solution, les excitations (et les ionisations) se produiront d'après les densités relatives d'électrons des différentes molécules du système. Ceci est en tout cas vrai pour les domaines d'énergie pour lesquels à la fois le soluté et le solvant possèdent des niveaux électroniques et des probabilités de transition de grandeur comparable et lorsque l'énergie cinétique des électrons secondaires est grande devant les potentiels d'excitation de toutes les molécules du système. Cependant, quand les électrons sont ralentis, ils ne deviennent plus capables d'exciter les molécules dont les potentiels d'excitation sont supérieurs à leur énergie cinétique. Par conséquent, à partir d'un certain stade, l'excitation sera restreinte aux molécules dont le potentiel d'excitation est suffisamment bas. En général, ces processus continueront à se produire tant que l'énergie cinétique des électrons sera supérieure au potentiel d'excitation le plus bas du milieu.

Le cas des solutions aqueuses diluées de nombreux composés organiques et minéraux est d'un intérêt tout particulier. On sait que l'eau n'absorbe pas la lumière de longueur d'onde plus grande qu'environ 1 800 Å, puisque la première bande d'absorption s'étend de 1 430 à 1 860 Å, avec un maximum à 1 665 Å (~ 7,5 eV) ([6]). Par conséquent, dans les solutions aqueuses diluées, pour des énergies d'électron supérieures à 7,5 eV, les effets chimiques seront dus surtout à l'action sur l'eau (effet indirect). Dans ces conditions, la plus grande part de l'énergie du rayonnement est absorbée par le solvant (l'eau) et il n'y a qu'un relativement faible effet direct sur le soluté, proportionnel à sa masse. Mais la situation n'est plus la même quand les particules ont une énergie inférieure à 7,5 eV, car dans ce domaine, l'excitation des niveaux optiques des solutés qui ont des bandes d'absorption dans le proche ultra-violet et dans le visible va devenir importante.

II

Considérons une solution diluée d'un soluté (B) dans le solvant (A). Sous l'influence des rayonnements ionisants, des électrons secondaires sont créés et conduisent à des ionisations et excitations des molécules A et B en proportion de leurs concentrations relatives dans la solution. Fixons maintenant notre attention sur les électrons secondaires dont les énergies cinétiques (E') sont en dessous du premier niveau d'excitation (E_A) des molécules A, mais sont toujours supérieures au premier potentiel d'excitation (E_B) des molécules B. Les électrons secondaires d'énergies E' ($E_B < E' < E_A$), peuvent perdre de leur énergie selon les processus suivants ([7]) :

1. chocs inélastiques avec les molécules B, conduisant à l'excitation électronique ;

2. chocs inélastiques avec A et B conduisant à une excitation de vibration, de rotation ou à une relaxation dipolaire ([8]) (dans le cas d'un milieu dipolaire) ;

3. chocs élastiques avec n'importe quelles molécules du système. Le taux de formation des molécules excitées (B*) est donné par l'équation :

$$\frac{d\,[B^*]}{dt} = \tau\,\alpha_{cj}\,n_e\,[B] - k'\,[B^*] - k''\,[B^*] - \frac{1}{\tau_j}\,[B]^* \qquad (3)$$

Pour l'état stationnaire $d(B^*)\,dt = 0$, on obtient :

$$[B^*] = \bar{\tau}\,\alpha_{oj}\,n_e\,[B] \Big/ \left\{ k' + k'' + \frac{1}{\tau_j} \right\} \qquad (4)$$

où τ_j est la vie moyenne correspondant à la désactivation par émission de rayonnement.

k', un coefficient proportionnel à la constante de vitesse de la réaction chimique des molécules excitées ;

k'', un coefficient proportionnel à la constante de vitesse de la désactivation des molécules excitées par chocs avec d'autres molécules du système ;

n_e est le nombre d'électrons par unité de volume produits par unité de temps dans l'intervalle d'énergie approprié (en général ce nombre est relatif à la concentration *locale* des électrons autour des trajectoires des particules ionisantes) ;

α_{oj} est la probabilité par unité de temps d'exciter le soluté (par unité de concentration) et son expression est donnée par :

$$\alpha_{oj} = \int_{E_B}^{E'} f(E)\ Q_{oj}\ (E) \left[\frac{2\ E}{m} \right]^{1/2} dE \qquad (5)$$

où $f(E)dE$ est la fraction des électrons d'énergie comprise entre E et E + dE ;

Q_{oj}, la section efficace pour l'excitation électronique ($o \rightarrow j$) des molécules B.

La vie moyenne d'un électron d'énergie comprise entre E' et E_B est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \left\{ \alpha_{oj}\ [B] + \sum^{i} \beta_i\ [B] + \sum^{i} \beta_i'\ [A] \right\} \qquad (6)$$

où les coefficients β et β' sont donnés par une expression analogue à l'équation (5) avec des sections efficaces appropriées qui correspondent à la perte d'énergie des électrons par excitation des niveaux de vibration et de rotation et par chocs élastiques. Comme β et β' sont tous les deux petits devant α_{oj}, le second terme de l'équation (6) sera petit devant le premier, tandis que le troisième peut prendre une certaine importance si $[A] \gg [B]$.

Le nombre total d'électrons produits par unité de temps et de volume, peut être évalué selon la méthode habituelle, à partir des valeurs de l'énergie nécessaire pour produire une paire d'ions pour tous les composés du système, pourvu qu'aux énergies considérées l'on puisse négliger la recombinaison avec les ions positifs ainsi que la capture des électrons.

La vitesse de la réaction chimique initiée par les molécules excitées (ou l'émission de lumière dans les cas de luminescence induite par les radiations) est proportionnelle à la concentration des molécules excitées. Ainsi, d'après les équations (3), (4) et (6), la vitesse dépend de la concentration du soluté selon une expression de la forme suivante :

$$\text{Vitesse} = \text{prop}\ [B^*] = \frac{K_1\ [B]}{K_2\ [B] + K_3} \qquad (7)$$

où les constantes K_1 K_2 et K_3 sont toujours des fonctions de certains paramètres du système.

L'équation (7) est analogue dans sa forme à celle que l'on peut déduire de la compétition entre les molécules des corps dissous et les radicaux libres produits par le rayonnement sur le solvant [2a, 9]. Cependant, au point de vue quantitatif, l'intervention de molécules excitées dans le processus chimique conduit à une influence de la concentration du soluté très différente en général de celle qui résulte de l'effet « indirect ».

Il est difficile de donner un traitement théorique détaillé de l'excitation par les électrons secondaires des niveaux optiques dans la région ultra-violette ou visible du spectre. Une telle théorie nécessiterait aussi la connaissance des fonctions de distribution de l'énergie des électrons secondaires et de la grandeur des sections efficaces pour différents processus d'excitation et de la façon dont elles dépendent de l'énergie des électrons.

La section efficace pour l'excitation des molécules est donnée en première approximation par l'équation (2), qui s'applique à des électrons de grande énergie. En se basant sur la théorie précédente de FERMI [10], on peut conclure que les électrons de relativement faible énergie produisent un effet analogue à la photo-excitation par un quantum de lumière d'énergie équivalente. Selon FERMI [10], la section efficace (Q_F) pour une telle excitation est donnée en première approximation par :

$$Q_F \propto \frac{\int \varepsilon(\nu)\, d\nu}{v^2} \qquad (8)$$

où $\varepsilon(\nu)$ représente le coefficient d'absorption optique pour la fréquence ν et v la vitesse de l'électron. Ceci donne essentiellement le même résultat que celui de l'équation (2) puisque l'intégration le long du coefficient d'absorption (c'est-à-dire la surface limitée par la courbe d'absorption) est proportionnelle à la probabilité de transition optique et que la section efficace est encore inversement proportionnelle au carré de la vitesse de la particule responsable de l'excitation.

Il est clair, d'après ce qui précède, que ces effets ne sont pas restreints aux systèmes aqueux, mais peuvent avoir une importance considérable chaque fois que l'on a affaire à un système de deux ou plusieurs composants, contenant une proportion assez grande de molécules dissoutes ou d'autres composés dont les bandes d'absorption s'étendent plus loin vers les grandes longueurs d'onde que celles du solvant ou de certains autres composants. Il s'ensuit aussi que dans l'étude de l'action chimique des rayonnements ionisants sur les solutions, l'on ne doit pas par exemple, extrapoler sans prendre en considération de tels effets « directs » des électrons secondaires sur le soluté, les résultats obtenus sur des solutions plus ou moins concentrées au comportement de l'eau pure elle-même.

III

Il existe un certain nombre de systèmes en chimie des radiations pour lesquels l'excitation des niveaux électroniques par les électrons d'énergie assez basse

peut prendre une importance considérable. Dans beaucoup de ces cas, une étude de la réaction photochimique correspondante peut, si elle est possible, fournir des indications valables sur les réactions d'une espèce particulière de molécule dans l'état excité.

1. Des systèmes où l'excitation des niveaux optiques a lieu sans aucun doute sont les solutions diluées de nombreuses substances organiques dans des solvants appropriés ; ces solutions présentent une radio-luminescence et sont utilisées comme compteurs à scintillation. On a jusqu'ici expliqué le comportement de ces systèmes surtout à partir de l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre les molécules excitées du solvant et le soluté qui émet la lumière. Il est évident d'après ce qui précède, que les équations du rendement de luminescence, qui sont obtenues à partir de la théorie du transfert d'énergie ([11]), sont pratiquement identique à celles que l'on peut déduire en supposant qu'il y a excitation du soluté par les électrons secondaires produits dans le système.

2. A l'état gazeux, un exemple intéressant est fourni par la radio-polymérisation de l'acétylène dans des mélanges avec divers gaz inertes, sous l'influence des particules α, phénomène étudié en particulier par Lind ([12]). Dans ce cas, on peut trouver des indications utiles dans l'étude de la photo-polymérisation de l'acétylène par la lumière ultra-violette ([13]), photo-polymérisation initiée par les molécules d'acétylène excitées. Il est donc raisonnable de penser que les molécules excitées d'acétylène sont responsables de la radio-polymérisation. Une analyse plus détaillée des travaux de Lind ([12]) et de Mund et al. ([14]), montre que leurs résultats expérimentaux peuvent s'interpréter de façon très satisfaisante sur la base d'une telle théorie.

3. Pour la chimie des radiations des solutions, les effets d'excitation dus aux électrons secondaires de faibles énergies peuvent être aussi très importants dans certains systèmes, bien que l'on ne dispose encore que de très peu d'indications expérimentales directes. On pourrait en obtenir quelques-unes de l'étude de l'influence de la concentration du soluté sur le rendement chimique. On sait, par exemple, qu'en solutions aqueuses, la courbe indiquant le rendement en fonction de la concentration croît très rapidement d'abord, puis tend vers un palier à partir d'une certaines concentration ([15]). On peut, en général, attribuer ce comportement à un phénomène de compétition entre la réaction du corps dissous avec les radicaux libres produits à partir du solvant et les combinaisons des radicaux libres entre eux. Cependant, dans certains systèmes où le soluté présente des bandes d'absorption dans le proche ultra-violet ou dans la partie visible du spectre. Le rendement continue de croître avec la concentration ([16]), de telle façon que l'on ne peut plus l'expliquer ni par le phénomène de compétition, ni par un effet « direct » ordinaire du rayonnement sur le corps dissous ([17]). Cette augmentation continue du rendement pourrait alors être due à un effet direct des électrons secondaires, c'est-à-dire à l'excitation par les électrons qui, par suite de leurs faibles énergies, ne sont plus capables de produire des radicaux à partir du solvant.

Je voudrais remercier le Professeur R. E. Peierls et le Docteur E. H. S. Burhop pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Fricke H. — *Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biol.*, 1935, **5**, 33.
(2) Weiss J. — *Nature*, 1944, **153**, 748 ; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1953, **4**, 143.
(3) Cf. Gray L. H. — *Brit. J. Radiol.*, 1953, **26**, 609.
(4) Bethe H. — *Handbuch d. Physik*, 24(1), 2nd Ed. (Berlin, 1933).
(5) Weiss J. — *Nature*, 1954, **174**, 78.
(6) Watanabe K. et Zelikoff M. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 753.
(7) Massey H. S. W. et Burhop E. H. S. — *Electronic and Ionic Impact Phenomena* (Oxford, 1952).
(8) Frohlich H. et Platzman R. L. — *Physic. Rev.*, 1953, **92**, 1152.
(9) Lea D. E. — *Actions of Radiations on Living Cells* (Cambridge, 1946).
(10) Fermi E. — *Z. f. Phys.*, 1924, **29**, 315.
(11) Kallmann H. et Furst M. — *Physic. Rev.*, 1950, **79**, 857.
(12) Lind S. C. — *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 437 ; 1952, **56**, 920.
(13) Lind S. C. et Livingston R. L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4613 ; 1932, **54**, 94.
(14) Mund W., Velghe C., Debos C. et Vanpee M. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1939, **48**, 269.
(15) Fricke H., Hart E. J. et Smith H. P. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 229.
(16) Dale W. M., Davis J. V. et Gilbert C. W. — *Bioch. J.*, 1949, **45**, 93 ; *Nature*, 1950, **166**, 1121.
(17) Johnson G. R. A. — *Ph. D. Thesis, University of Durham*, 1953.

DISCUSSION

M. Dale. — 1. Je voudrais demander au Docteur Weiss à quelle grandeur approximative de rendement radiochimique on devrait s'attendre en tenant compte du mécanisme qu'il suggère.

2. En rapport avec cette grandeur, je voudrais citer des expériences récentes pour lesquelles avec des accepteurs de radicaux efficaces on observe la même dépendance de la concentration qu'avec de mauvais accepteurs, c'est-à-dire une augmentation continuelle du rendement avec la concentration. Par exemple la libération de soufre élémentaire à partir de thiourée peut

atteindre des valeurs de G de 270 dans des conditions spéciales. L'affinité pour les radicaux ne peut donc plus alors expliquer les différents types de relations entre le rendement et la concentration. Il semble qu'il y ait des réactions en chaîne.

M. Miller. — J'ai à rapporter brièvement quelques résultats d'une étude de M. L. O. Brown et moi-même sur les espèces excitées produites dans l'eau par les rayons α d'une source de polonium 210. Nous n'avons pu jusqu'ici détecter aucune luminescence de l'eau, même dans l'ultra-violet lointain pendant le bombardement avec un tel rayonnement et quand on étudiait des solutions de substances phosphorescentes solubles dans l'eau, comme le salicylate de sodium, on ne trouvait aucun indice de transfert d'énergie des molécules d'eau excitées aux molécules du soluté. Dans ce dernier cas l'intensité de la luminescence dépendait directement de la concentration du soluté et ne dépassait pas ce que l'on peut prévoir d'après son excitation directe.

D'après ces observations nous sommes parvenus à la conclusion que la majorité des processus d'excitation à l'état Singlet produits par les particules α et les électrons secondaires associés conduisent à des molécules d'eau dans leur premier niveau d'excitation Singlet, qui est induit par l'absorption optique dans le spectre continu entre 1.300 et 1.750 Å. Si c'était le cas et que les produits de la dissociation étaient H (^2S) et OH ($^2\Pi$) l'énergie cinétique qui leur est impartie serait suffisante dans la plupart des cas pour assurer la séparation l'un de l'autre. Ce serait certainement ainsi dans l'eau mais non dans la glace, ce qui doit rester à l'esprit pour les études radiochimiques de la glace. Des considérations de conservation de l'énergie et du moment montrent que les radicaux OH s'arrêteraient très près du lieu de leur production, tandis que les atomes H s'en iraient à une certaine distance.

M. Magee. — Je pense que l'on admet généralement que l'électron secondaire passe de 7,5 à 3 eV très rapidement, c'est-à-dire en 10^{-13} seconde ou moins ; ces électrons sont d'autre part produits de façon très inhomogène dans l'espace. Par conséquent il ne me semble pas qu'un traitement à *l'état stationnaire* pour des entitées activées par de tels électrons puisse être fait sans une justification spéciale.

M. Weiss. — Tant que l'énergie des électrons secondaires est *supérieure* au potentiel d'excitation électronique d'une quelconque des molécules présentes dans le système, la perte d'énergie des électrons due à l'excitation électronique aura toujours une probabilité finie. En fait ce processus sera en général beaucoup plus probable que la perte d'énergie due aux modes d'excitations par vibration ou par rotation. Dans un traitement complet l'influence de la concentration des électrons dans l'espace devrait être prise en considération. Cependant pour les points que j'ai discutés dans mon article, ceci n'est pas primordial, et en aucun cas, n'a d'influence sur l'établissement d'un état stationnaire.

M. Swallow. — Un travail de Kailan (Monatsh 1920, **41**, 305) a montré que l'équilibre entre l'acide fumarique et l'acide maléïque en solution aqueuse atteint par irradiation aux rayons γ du radium n'était pas très différent de celui obtenu par illumination ultra-violette. Peut-on expliquer ceci sur la base d'un mécanisme à radicaux libres ou est-ce une preuve de l'excitation par les électrons lents ?

M. Dainton. — Il n'y a aucune difficulté pour rendre compte des résultats de Kailan. L'isomérisation cis- trans peut être induite par les radicaux de deux façons. La première consiste en un effet de perturbation du champ par l'électron impair qui facilite la transition interdite singlet $\rightarrow$ triplet nécessaire lorsque l'angle des deux plans passe de 0 à Π. L'énergie d'activation de ce processus peut être assez élevé, de l'ordre de 20 kcal. La deuxième est de caractère plus « chimique », dans le sens que le radical libre s'additionne temporairement à la double liaison. Le radical éthyl substitué, peut, en raison de l'influence de la compétition des autres réactions, subsister un temps assez long pour perdre le radical ajouté et, soit régénérer l'isomère géométrique de départ, soit produire l'autre forme. On peut citer beaucoup d'exemples d'une telle isomérisation, comme CH Cl : CH Cl pendant la photohalogénation ; Me CH : CH Me, au cours de la polymérisation induite par radicaux.

M. Gray. — Je communiquerai après l'exposé du Docteur Dale un résumé d'un travail du Docteur Sutton. Je ne pense pas que les informations qu'il m'a envoyées apportent une preuve nouvelle quant à la nature des radicaux formés par la décomposition de l'eau par la lumière ultra-violette. D'après des analogies entre l'inactivation de la catalyse par les rayons X et par les faibles longueurs d'onde ultra-violette, Sutton conclut que les processus d'inactivation sont les mêmes dans les deux cas.

M. Lefort. — On sait que l'acide ascorbique en solution aqueuse est oxydé par la lumière en particulier pour la longueur d'onde de 2.650 Å pour laquelle il y a absorption optique. M. Douzou a montré récemment d'autre part, que l'irradiation avec des longueurs d'onde inférieures à 1.800 Å. conduisait à une oxydation réversible importante indépendante de la concentration de l'acide et attribuable aux radicaux issus de la décomposition de l'eau. L'addition d'acrylonitrile capteur de radicaux inhibe très fortement cet effet On sait également que les rayons X oxydant l'acide ascorbique. Il serait peut être intéressant d'étudier l'influence de la concentration sur le rendement d'oxydation radiochimique et le rôle de protecteurs efficaces comme l'acrylonitrile, pour se rendre compte de l'importance de la contribution des excitations provenant des *électrons « sous excités »* tels que Platzman les a définis.

M. Magat. — Je voudrais d'abord remarquer que, contrairement à ce que pense le docteur Miller la dissociation de la molécule excitée H_2O^* en H et OH n'accentuera pas nécessairement la séparation dans l'espace des domaines de formation des H et OH. En effet rien ne dit que les atomes H dotés d'énergie cinétique s'éloigneront de la trajectoire principale. Ils peuvent au contraire, se déplacer dans la direction opposée à celle de l'électron δ et atténuer ainsi la séparation initiale.

En ce qui concerne le très intéressant exposé de M. Weiss certaines de ses prévisions n'ont pas été confirmées par l'expérience. Ainsi, selon lui, si l'on ajoute à un composé absorbant dans l'U.V. lointain un corps absorbant dans l'U.V. plus proche, le G du mélange doit croître avec la concentration de celui-ci. Ce n'est pas le cas si le composé ajouté est le DPPH possédant pourtant une très forte absorption dans le visible. On observe dans ces conditions que le nombre des radicaux formés tend vers un palier et devient indépendant de la quantité de DPPH ajoutée

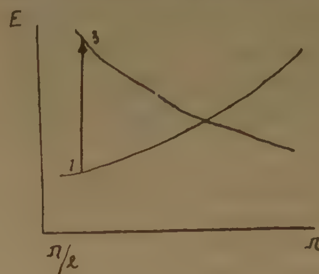
Enfin la question se pose de calculer la contribution de processus pouvant être provoqués par des électrons se trouvant dans une certaine bande d'énergie seulement, tous les électrons au cours de leur ralentissement traversant cette bande. Ce problème est analogue au problème de capture de neutrons par ^{238}U, qui ne capte que des neutrons de résonance. Je pense que les calculs effectués à ce sujet pourraient être utilisés pour résoudre la question qui nous intéresse.

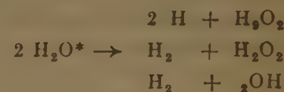
M. Burton. — La tentative du Docteur Weiss de citer un cas où les molécules excitées par des électrons de faible énergie jouent un rôle spécial m'amène à quelques commentaires de nature historique. Dans les laboratoires de Notre-Dame, nous avons montré, il y a quelques années, que les électrons de basse énergie (moins de 2 eV) peuvent conduire à des processus de rupture dans le méthane gazeux bien que les forces des liaisons rompues dépassent non seulement l'énergie moyenne des élec-

trons, mais encore l'énergie au-dessus de laquelle la concentration des électrons est négligeable. Plusieurs facteurs contribuent à ce processus ; ils ont été et seront discutés ailleurs de façon plus détaillée. Les électrons de faible énergie peuvent exciter à des états que l'on ne peut atteindre par les processus optiques permis. Ces états (par exemple triplet pour une molécule ordinaire) sont à des niveaux d'énergie généralement plus bas que les plus bas niveaux excités optiques que l'on puisse atteindre. On peut faire appel à ces états dans des processus successifs d'excitation (par des électrons de basse énergie) de sorte que l'état finalement obtenu puisse être à un niveau beaucoup plus haut que les énergies des électrons. Dans un mélange de différentes espèces, celle dont le niveau d'excitation est le plus bas serait excité en priorité. D'après l'influence de la distribution d'énergie des électrons et des énergies de niveaux excités, cette préférence peut être assez grande pour que soit excitée préférentiellement une espèce même si la proportion en molécules est inférieure à 10^{-14}. Une espèce excitée peut transférer son énergie à une molécule qui ne prend pas part aux processus d'excitation et entraîner ainsi sa décomposition.

La signification de tels phénomènes pour la chimie des radiations (en particulier des solutions) a été mise en évidence la première fois à un Congrès du National Research Council Sub. Committe en Radiobiology en 1953 et publiée plus tard, cette année là. Plus récemment PLATZMAN a dénommé cette classe particulière d'électrons « électrons sous-excités » puisqu'ils sont incapables de produire l'excitation dans la plupart des substances, et il a indiqué quelques calculs sur leur importance dans *Radiation Research* (2 nº 1-1955). Il a décrit clairement beaucoup des caractéristiques spéciales de tels processus d'excitation d'une façon bien plus élégante qu'il n'est fait dans ces quelques remarques.

Un effet particulier possible des électrons de basse énergie pour la chimie des radiations de l'eau pure peut être considéré en fonction d'un modèle calculé par NIURA .Une excitation de faible énergie (par exemple 5 eV) donne un état triplet au dessus de l'état fondamental (singlet). L'état triplet tend à se réarranger en une configuration linéaire qui se trouve au dessous de l'état singlet dans la même configuration ; il est alors rendu métastable et sa vie moyenne est accrue. Des molécules d'eau ainsi excitées H_2O^* pourraient subsister assez longtemps pour réagir entre elles selon diverses possibilités.





$$2\,H_2O^* \longrightarrow \begin{cases} 2\,H + H_2O_2 \\ H_2 + H_2O_2 \\ H_2 + {}_2OH \end{cases}$$

On doit pourtant insister sur le fait que d'autres possibilités existent pour le sort du triplet H_2O^* dans l'eau liquide. C'est une partie du système complet de liaison hydrogène et il peut perdre l'énergie électronique par conversion interne (invoquant le système tout entier) en énergie de vibration, et ensuite en chaleur sans réaction chimique.

SUR LE MÉCANISME CHIMIQUE PRIMAIRE DE RADIOLYSE DE L'EAU

par M. COTTIN et M. LEFORT
Laboratoire Curie. Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 5-3-55

SOMMAIRE

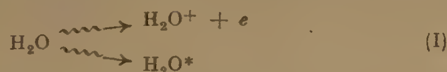
Après avoir rappelé les principales théories relatives à la neutralisation des ions positifs et des électrons et au processus de combinaison des radicaux libres formés, on montre l'intérêt des informations apportées par la mesure des rendements d'hydrogène et d'eau oxygénée. On rapporte de nouveaux résultats expérimentaux obtenus en étudiant ces rendements pour diverses solutions irradiées en l'absence d'air avec des particules α et des rayons γ, en insistant particulièrement sur celles de bromure de potassium et d'acrylonitrile.

Avec les rayons α du polonium, le rendement d'hydrogène est constant et pour ainsi dire indépendant de la nature du soluté. $G_{H_2} = 1,6$. Celui de l'eau oxygénée est variable et toujours inférieur à G_{H_2}.

Avec les rayons X et γ, le rendement de produits moléculaires paraît dépendre des corps dissous. La plus faible valeur a été obtenue dans les solutions d'acrylonitrile où $G_{H_2O_2}$ est égal à 0,18.

On examine l'incidence de ces résultats sur les diverses hypothèses de neutralisation des ions.

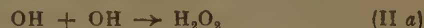
On sait que les particules rapides produites par les rayonnements de grande énergie ionisent et excitent les molécules d'eau au voisinage de leurs trajectoires :



$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^+ + e \qquad H_2O \rightsquigarrow H_2O^* \qquad \text{(I)}$$

et que la neutralisation des ions conduit à des radicaux libres. D'après l'hypothèse de Weiss [1], ces radicaux, responsables des réactions chimiques observées, sont les radicaux hydroxyles et les atomes d'hydrogène.

Allen [4] a fait remarquer qu'une grande proportion de l'ionisation était créée par des électrons secondaires ou tertiaires de faibles énergies, et par suite de faibles parcours, capables de former quelques ions très rapprochés, même si le rayonnement primaire produit *en moyenne* une très faible densité d'ionisation. On peut alors appliquer à ces grappes de quelques ions, l'hypothèse de Lea [2] développée par Gray [3] sur les probabilités de combinaison et de recombinaison des radicaux issus des ions formés en grande concentration locale le long de la trajectoire d'une particule alpha. C'est à partir de ce modèle qu'Allen a expliqué un certain nombre de résultats expérimentaux selon lesquels de l'hydrogène moléculaire est initialement produit à partir de diverses solutions exposées aux rayons X ou γ, et malgré la présence de solutés capables de capter efficacement les atomes H. Pour une partie des radicaux de la grappe initiale, les réactions de combinaison :



$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(II } a\text{)}$$

et :



$$H + H \rightarrow H_2 \qquad \text{(II } b\text{)}$$

qui sont responsables de l'apparition de produits moléculaires, n'entreraient pratiquement plus en compétition avec des réactions possibles sur les corps dissous, parce qu'elles auraient lieu localement et immédiatement après la neutralisation des charges. On pourrait schématiser ceci en disant qu'environ 10^{-7} seconde après le passage de la particule ionisante il subsiste à la place de la grappe d'ions initiale, un mélange de produits moléculaires H_2 et H_2O_2, tandis que des radicaux libres non combinés s'échappent et perdent ainsi leurs chances de combinaison. Des quantités d'hydrogène et d'eau oxygénée seraient ainsi formées avec un rendement constant et selon des proportions constantes de la décomposition totale pour un type de rayonnement donné. Allen a appelé « Forward » cette réaction de combinaison rapide que l'on pourrait qualifier de « prioritaire » :



$$2\ H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2 \qquad \text{(F)}$$

à laquelle il a ajouté plus tard [5] la réaction (E) :



$$2\ H_2O \rightsquigarrow 2\ H + H_2O_2 \qquad \text{(E)}$$

par opposition à la réaction habituelle qui conduit aux radicaux « migrateurs » :



$$H_2O \rightsquigarrow H + OH \qquad \text{(R)}$$

L'hypothèse d'Allen est basée à la fois sur des mesures de formation d'hydrogène et d'eau oxygénée et sur l'observation de la répartition des ions dans les émulsions photographiques.

D'un autre côté, des problèmes théoriques ont été soulevés quant au sort de l'éléctron produit lors de l'ionisation (I).

D'après l'école de Notre-Dame [6], cet électron, avant de perdre son énergie résiduelle, pourrait être

rappelé sur l'ion positif par le champ électrique créé par la séparation initiale. L'énergie libérée au cours de la neutralisation ainsi obtenue, conduirait à la dissociation en un radical OH et un atome H à l'endroit même où la paire d'ions avait été créée. Ce processus aurait lieu pour quelques ions à la fois dans un volume d'une dizaine d'angströms de diamètre. D'après les auteurs de ce modèle, il en résulterait une grande probabilité de recombinaison :



$$OH + H \rightarrow H_2O \qquad (III)$$

puisque les radicaux ne sont plus initialement séparés. Si des produits moléculaires sont cependant formés dans le volume restreint, la formation d'hydrogène devrait être approximativement égale à celle d'eau oxygénée.

Platzman [7], en partant d'autres considérations est arrivé à un résultat entièrement opposé. Il a montré que la réaction que l'on écrivait habituellement depuis une dizaine d'années :



$$H_2O + e \rightarrow H + OH^- \qquad (IV)$$

où e représente l'électron éjecté après la création de la paire d'ions, n'était pas possible en vertu du principe de Franck-Condon. En effet, cette réaction est endothermique en phase gazeuse ; elle ne deviendrait possible en phase liquide que grâce à l'énergie d'hydratation des ions OH^-. Mais la durée de la réaction (IV) est d'environ 10^{-13} secondes, c'est-à-dire cent fois plus petite que le temps nécessaire à l'hydratation, temps correspondant à la relaxation diélectrique. L'électron continue donc son chemin jusqu'à ce qu'il ait perdu son énergie cinétique. Une fois thermalisé, il resterait libre pendant une durée relativement grande et serait piégé par le milieu, c'est-à-dire solvaté. La dissociation d'une molécule d'eau n'aurait finalement lieu qu'après un nouveau laps de temps, et à une assez grande distance de l'ion positif de départ, disparu lui-même depuis longtemps. Les électrons ainsi solvatés peuvent encore se déplacer facilement (beaucoup plus qu'un ion). On peut alors penser que les électrons se seraient répartis de façon presque uniforme avant de disparaître. De plus, si un composé à grande affinité électronique est dissous, il pourrait capter l'électron avant que n'intervienne la dissociation d'une molécule d'eau en H et OH^-_{aq}. L'hypothèse de Platzman accentue encore la différence prévue par Léa pour les rayons α entre la distribution des radicaux OH et des atomes H. L'effet de trajectoire qui conduit *préférentiellement* à une combinaison ne serait plus observable que pour les radicaux hydroxyles.

Enfin, la nature des produits de la neutralisation des ions a été remise en question. Pour des raisons différentes de celles de Platzman, et plutôt basées sur des constatations expérimentales, Haissinsky et Magat [8] ont été amenés à éliminer eux aussi la réaction (IV). Ils ont proposé un mécanisme qui conduit *directement* à l'hydrogène moléculaire :



$$H_2O + e \rightarrow H_2 + O^- \qquad (V\ a)$$

suivi de :



$$O^- + H_2O \rightarrow OH + OH^- \qquad (V\ b)$$

Récemment, Laidler [9] a calculé que la réaction probable serait :



$$H_2O + e \rightarrow 2\ H + O^-$$

suivie immédiatement de :



$$2\ H \rightarrow H_2$$

D'un autre côté, Read [10] avait remarqué que la séparation de la colonne d'ions positifs et de la gaine d'électrons éjectés à une certaine distance créait, dans le cas d'une trajectoire α, un champ électrique intense. D'après Lefort [11], il y aurait d'abord hydratation des ions positifs :



$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$$

Sous l'influence du champ électrique, on aurait ensuite un retour de l'ensemble des électrons sur la colonne d'ions H_3O^+ d'où résulterait les neutralisations :



$$H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + OH \qquad (VI)$$

Ce mécanisme producteur d'hydrogène moléculaire pourrait différencier complètement l'action des rayons α de celle des rayons X. Avec ces dernières hypothèses, on aurait toujours de l'hydrogène moléculaire, quelles que soient les conditions de répartition locale des ions et des électrons.

On peut résumer ainsi les principaux problèmes actuellement posés sur le mécanisme primaire de radiolyse de l'eau :

1. quels sont les produits primaires de la neutralisation d'une paire d'ions ?

2. quel est le processus physique de cette neutralisation ? L'électron est-il rappelé sur l'ion positif ? Reste-t-il au contraire libre assez longtemps pour s'éloigner à une distance importante ?

3. comment se font les combinaisons et recombinaisons des radicaux ? Y a-t-il des domaines privilégiés où la combinaison des radicaux l'emporte totalement sur toutes les autres réactions ?

Pour répondre à ces questions, on ne dispose guère actuellement que de résultats expérimentaux sur la production d'hydrogène et d'eau oxygénée.

Bien que la production d'hydrogène ait été observée par de nombreux auteurs (voir tableau II), des doutes subsistent pour considérer son rendement comme constant. Le phénomène apparaît encore

moins net pour l'eau oxygénée. C'est la raison pour laquelle il nous a semblé nécessaire d'entreprendre de nouvelles expériences et de poursuivre, en même temps, une étude commencée avec les rayons α (11) pour lesquels les résultats se sont montrés très concordants, du moins en ce qui concerne la formation d'hydrogène moléculaire.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous disposions de 25 curies de radiocobalt comme source de rayons gamma. Nous avons irradié aux rayons alpha (5,3 MeV) en dissolvant dans les solutions acides, du polonium (*) purifié selon la méthode habituelle (12). Les solutions ont été soigneusement dégazées et l'analyse des gaz résiduels a montré qu'il restait moins de 10^{-7} mol/litre d'oxygène.

La dose de rayons γ absorbée est déterminée par mesure de l'oxydation du sulfate ferreux en prenant la valeur 18 pour le rendement G de cette réaction. Ce chiffre est pris arbitrairement parce qu'il correspond à la moyenne des valeurs obtenues dans toutes les déterminations absolues qui ont été faites jusqu'ici et qui varient entre 14,8 et 21.

A. — Rendements d'hydrogène.

Les conditions idéales qui permettraient d'observer de façon indubitable l'hydrogène provenant de la réaction (F) ou des réactions (V) ou (VI) consisteraient à éliminer de manière certaine tous les radicaux produits par les réactions (R) ou similaires. Il est en effet nécessaire :

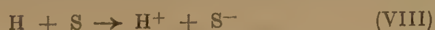
1. de supprimer les réactions inverses du type :



$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H \qquad (VII)$$

qui diminueraient ou annuleraient le rendement en hydrogène ;

2. de disposer d'un soluté suffisamment avide d'hydrogène atomique et en assez grande concentration pour qu'entre la combinaison des atomes H de la réaction (R) et l'action sur le soluté :



$$H + S \rightarrow H^+ + S^- \qquad (VIII)$$

ce soit cette dernière qui l'emporte complètement. Ce n'est qu'à cette condition que l'hydrogène mesuré peut correspondre à un produit « moléculaire » initial dans le sens où on l'entend désormais.

(*) Nous remercions Mme Joliot et la direction de l'Union Minière du Haut-Katanga d'avoir bien voulu mettre à la disposition de M. Haissinsky des sources importantes de radium D qui nous ont permis de réaliser ces expériences avec le polonium.

1. *Irradiations de solutions acides avec des particules alpha.*

a) Garrisson et ses collaborateurs (13) ont trouvé que le rendement en hydrogène obtenu lors du bombardement en l'absence d'air de solutions *molaires d'acide acétique* par des hélions de 35 MeV, était voisin de 1,0 ; donc très inférieur aux valeurs comprises entre 1,6 et 1,8 indiquées par Lefort (11) pour de nombreux solutés. Avec les rayons alpha du polonium dissous dans des solutions d'acide acétique de concentrations M et 0,1 M, nous avons trouvé un rendement en hydrogène de 1,7. Les valeurs de G pour CO_2 (0,215) et pour H_2O_2 (0,35) sont, par contre, approximativement les mêmes que celles obtenues par Garrisson et al. avec des hélions de 35 MeV.

b) D'après leurs expériences avec des rayons X, Johnson et Allen (14) ont pensé que le bromure de potassium est un accepteur de radicaux assez efficace pour protéger les produits moléculaires contre les réactions inverses. C'est pourquoi nous avons irradié aux rayons α des solutions de bromure en milieu acide. Le rendement d'hydrogène est égal dans toutes nos expériences à $G = 1{,}65$, quelle que soit la concentration (10^{-1} à 10^{-3} M), la dose absorbée ou l'intensité. L'addition préalable d'eau oxygénée ne le modifie pas non plus.

c) *L'oxydation des phosphites en phosphates* a lieu selon un mécanisme très peu clair pour le moment, et son rendement dépend de la concentration initiale en phosphite et du pH (15). Cependant, le rendement en hydrogène est toujours égal à 1,8, même si l'on ajoute H_2O_2 à la solution.

d) De même, le *sulfate d'hydrazine* à pH 0,5 est décomposé par les rayons α en l'absence d'air ; le rendement dépend de la concentration, mais reste inférieur à 0,6. D'après les proportions d'ammoniaque et d'azote produits ($_2N_2H_4 + {}_2OH \rightarrow N_2 + {}_2NH_3 + {}_2H_2O$), on a des raisons de penser (16) que la radiolyse de l'hydrazine ne forme pas d'hydrogène et que la totalité de celui que l'on observe provient de l'eau. Nous avons trouvé que G_{H_2} reste aux alentours de 1,6 quand la concentration de l'hydrazine passe de 10^{-4} à 10^{-2} M. En milieu neutre, avec les rayons α du radon, on trouve $G_{H_2} = 1{,}7$ bien que le mécanisme de la réaction soit probablement différent.

e) La *polymérisation d'acrylonitrile (*) en solution* acide est induite par le rayonnement alpha.

Si l'on travaille avec des solutions environ molaires de monomère, on a de nombreuses raisons de penser

(*) Nous remercions Mme Bernas qui nous a procuré l'acrylonitrile pur.

que tous les radicaux susceptibles d'agir sont captés par l'initiation de la polymérisation. Il sera fait état plus loin d'expériences qui confirment ce point de vue. Dainton [17] a montré avec une solution équimoléculaire de sulfate ferreux et d'acrylonitrile, que la probabilité pour un radical OH d'initier la polymérisation était environ vingt fois plus grande que celle d'oxyder le sulfate ferreux. Baxendale et al. [18] avaient obtenu des résultats analogues pour le métacrylate de méthyle et pour l'acrylonitrile en étudiant leur polymérisation par le réactif de Fenton. Des expériences actuellement en cours nous montrent [19] également que la formation d'hydrogène gazeux par suite de la réaction photochimique :



$$Fe^{++} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{+++} + H + OH^-$$

est complètement supprimée par l'addition d'acrylonitrile en solution 10^{-1} M, même lorsque l'intensité de la source peut provoquer un grand nombre de transferts électroniques par seconde (10^{15} à 10^{16} quanta par seconde et par cm^2).

Pourtant, en irradiant aux rayons α des solutions 0,75 M, avec de faibles intensités (10^{13} eV/cm^3/sec), il y a toujours production d'hydrogène avec des valeurs de rendements comprises entre 1,5 et 1,7. Lorsque la polymérisation est abondante, il est assez difficile d'extraire les gaz occlus dans le polymère précipité. Mais en irradiant de petites quantités de liquide dans des ballons de grand volume, on peut recueillir tous les gaz produits. La figure 1 représente

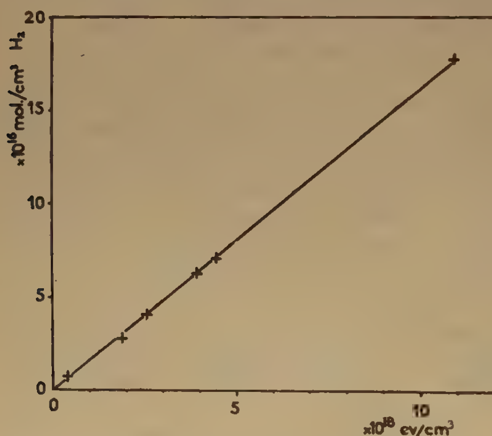


Fig. 1 — Production d'hydrogène par les rayons α sur des solutions 0,75 M d'acrylonitrile.

les résultats d'une des expériences au cours de laquelle nous avons extrait et analysé, à plusieurs intervalles, le gaz formé, composé uniquement d'hydrogène. Nous avons vérifié, d'autre part, qu'aucun dégagement gazeux mesurable n'est produit en irradiant le monomère pur ; on peut donc penser que dans les conditions précédentes, tout l'hydrogène formé provient de l'eau.

Dans certains cas, on a observé une période d'induction de la polymérisation probablement due à des traces d'oxygène resté dans la solution. Malgré ces conditions différentes, le rendement G indiqué précédemment reste le même pendant et après la période d'induction. L'addition d'eau oxygénée ou de sulfate ferreux ne modifie pas non plus ce rendement.

e) Il existe pourtant un cas où le rendement de production d'hydrogène est inférieur à 1,6. En congelant une solution d'acide sulfurique 0,8 N aussi bien à — 196° C qu'à — 80° C, et en irradiant dans cet état en l'absence d'air, on trouve un rendement de 0,7. Cependant, si la solution gelée contient des ions Br^- en concentration 10^{-3} M, le rendement monte à G = 1,1. Avec une concentration de 10^{-1} M, G_{H_2} n'est pas constant en fonction de la dose absorbée, mais sa valeur initiale est à nouveau de 1,6 ; elle commence à baisser pour des doses supérieures à 3.10^{18} eV/cm^3. Il est probable qu'au moment du réchauffement, des réactions rapides ont lieu entre l'hydrogène formé dans la glace, mais resté occlu et les radicaux qui se trouvent en concentration élevée parce qu'accumulés pendant toute l'irradiation. La protection contre les réactions inverses est donc alors moins efficace que lorsque l'on irradie à l'état liquide.

A l'exception de ces résultats obtenus à basses températures, nos expériences, jointes à toutes les *observations faites avant nous*, montrent assez clairement qu'il existe *un rendement d'hydrogène constant* indépendant de la dose absorbée et dont les variations en fonction de la nature et de la concentration des corps dissous ne dépassent pas 10 % autour d'une valeur voisine de 1,7. On l'observe même pour l'eau pure. On peut donc penser que la valeur minimum obtenue, 1,6, correspond pour des rayons alpha de 5,3 MeV, à l'un des mécanismes primaires indiqués au début. Nous avons rassemblé dans le tableau I tous les résultats.

2. *Rendements d'hydrogène dus aux rayons X et γ.*

a) Il existe un grand nombre de travaux au cours desquels les auteurs ont mis en évidence la production d'hydrogène par les rayons X et γ. On trouvera dans le tableau II toutes les valeurs de rendement que nous avons pu rassembler.

En nous bornant à reprendre les expériences de Johnson et Allen [14], sur des solutions de bromure

TABLEAU I

Rayons α de 5,3 MeV. — Production d'hydrogène et d'eau oxygénée

Solutions	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	Remarques	Références
Eau pure, pH 6	1,8	0,9	G_{O_2} = 0,42 (α du radon)	31
Glace, à — 80° C et — 196° C	0,7	0,4	G_{O_2} = 0,15	(*)
Eau + H_2SO_4 0,8 N	1,8	0,95		31
Eau + oxygène	1,7	1,1		11
Oxydation $FeSO_4$. H_2SO_4 0,8 N	1,85		Oxydation équivalente 3,6	11-21
Oxydation $FeSO_4$ + O_2 . H_2SO_4 0,8 N	1,62			21
Oxydation KI pH 1	1,7			11
Oxydation KI neutre	1,8	0 à 1,2		11
Oxydation KNO_2 pH 1	1,8			11
Oxydation Cr^{III} pH 10	1,8	0,4	H_2O_2 agit lentement	11
Oxydation Ce^{III} (K_2CO_3)	1,8		Rayons α du radon	11
Oxydation arsénite pH 2,5	1,8	0 à 1,2	H_2O_2 agit lentement.	37
Oxydation phosphite pH 0,5	1,8	0 à 0,6	Décomposition radiochimique de H_2O_2.	15
Oxydation N_2H_4 pH 0,5	1,6	0,35 à 1,1		(*)
Oxydation acide formique pH 1	1,7	0		11
Oxydation acide formique	1,57	0		25
Oxydation acide acétique M	1,7	0,34		(*)
Oxydation alcool éthylique pH 1	1,85	0		11
Oxydation benzène pH 1	1,75	1,2	H_2O_2 ou peroxyde organique	11
Réduction sels cériques H_2SO_4 0,8 N	1,7			11
Réduction bichromate H_2SO_4 0,8 N	1,7			11
Réduction permanganate H_2SO_4 0,8 N	1,65		Réduction équivalente à H_2.	11
Réduction ferrine pH 1	1,75	0,9	H_2O_2 d'après la mesure de l'effet prolongé.	11
Composés non modifiés KBr	1,65	0,3 à 0,6	H_2O_2 fonction de la concentration.	(*)
Ce^{III}, NO_3K, BrO_3K, ClK, IO_3K, pH 0,5	1,7 à 1,9	0 à 0,9	H_2O_2 fonction de la concentration.	11
Inactivation carboxypeptidase		0,75	Rayons α du radon.	43
Polymérisation acrylonitrile (0,75 M)	1,60	0,35		(*)
Polymérisation acrylonitrile + $FeSO_4$	1,60	0,35	H_2O_2 d'après Fe^{+++}.	(*)

(*) Travail rapporté dans le présent article.

de potassium 10^{-1} et 10^{-3} M, à pH 3, nous avons mesuré la formation d'hydrogène et obtenu un rendement de G = 0,56, lorsque la dose varie entre 1 et 8.10^{18} eV/cm . Par irradiation avec une dose de 10^{18} eV/cm³, de solutions gelées dans un mélange acétone-glace carbonique, le rendement est encore égal à 0,52.

b) En relation avec les expériences faites avec les rayons α, une étude a été entreprise sur les effets des rayons γ sur des solutions aqueuses d'acrylonitrile (0,75 M) (**). Dans le présent travail, nous nous sommes bornés à la mesure de l'hydrogène formé dans ces solutions et nous avons obtenu des rendements compris entre 0,18 et 0,38 pour des doses et des intensités variables. Etant données les difficultés rencontrées pour extraire de façon certaine tous les gaz formés, nous avons distillé complètement la solution et pompé sur le polymère restant. Malgré cela, nous n'avons pas trouvé de rendement supérieur à 0,38.

En la présence de sulfate ferreux ou d'eau oxygénée, le rendement maximum que nous avons mesuré est encore 0,38, au lieu de G_{H_2} = 4,5, pour SO_4Fe seul.

c) Si l'on examine de près les conditions dans lesquelle ont été observés les résultats rassemblés dans le tableau II, on s'aperçoit que beaucoup des valeurs de G indiquées correspondent à des rendements initiaux, la production d'hydrogène étant rapidement ralentie et limitée, contrairement à ce que l'on observe pour les rayons α. Il faut remarquer aussi que certaines valeurs sont différentes selon les auteurs : par exemple, pour les solutions de sulfate ferreux en la présence d'oxygène, pour celles d'iodure de potassium, d'arsénite à pH 10, pour l'eau pure. Cependant pour de nombreux cas, il y a *production d'hydrogène avec un rendement initialement constant.* On pourrait fixer aux environs de 0,6 sa valeur. Le fait que celle-ci soit petite et doivent être mesurée pour de faibles doses rend assez délicate sa détermination exacte du point de vue expérimental, en tous cas plus difficile que pour les rayons α.

(**) A. BERNAS et M. LEFORT. Travail en cours.

TABLEAU II

Rayons X et γ. — Production d'hydrogène et d'eau oxygénée

Solutions	Type de rayons	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	Remarques	Référ.
Eau pure	X 50 kV	2,3		Pompage continu sur la solution.	20
Eau pure	X et γ	0	0	H_2 et H_2O_2 non mesurables	33, 34, etc.
Eau pure	X 220 kV	0,42	0,42		35
Eau + H_2SO_4 0,8 N + O_2	X 2 MeV	0,56		Valeurs récemment ramenées à 0,46	14
Oxydation, $FeSO_4$ + O_2, pH 0,5	γ ^{60}Co	0,46			23
$FeSO_4$ + O_2, pH 0,5	γ et x	0,51			21
$FeSO_4$ + O_2	X 2 MeV	0,56			14
$FeSO_4$ 10^{-6} M	X 220 kV		0,72	H_2O_2 d'après effet prolongé.	27
$FeSO_4$ 10^{-6} M + O_2	X 220 kV		0,82	H_2O_2 d'après effet prolongé.	27
$FeSO_4$ + $CuSO_4$. pH 2	γ ^{60}Co		0,38	H_2O_2 d'après Fe^{+++}.	29
KI . H_2SO_4 . 0,8 N	X 2 MeV	0,46			36
KI. AsO_2 KNO_2, neutre	X 2 M et γ	0,515			36
AsO_2 pH 2,5	X 14 keV	0,5			37
AsO_2 pH 10,5	X 14 keV	0,9 à 3,6			37
KI. KBr. H_2O_2 neutre	X 2 MeV	0,69			14
H_2O_2 et H_2O_2 + KI	X 2 MeV	0,37		Indépendant de la concentration.	38
H_2O_2 neutre	X 14 keV	0,9		Indépendant de la concentration.	39
KBr pH 2 et 2,9	γ ^{60}Co		0,52		23
KBr glace - 80° C	γ ^{60}Co	0,55	0,4		(*)
KBr + hélium pH 0,5	γ ^{60}Co		0,455		24
KBr + hélium pH 2	γ ^{60}Co		0,49		24
KBr. 10^{-1} M pH 2	γ ^{60}Co	0,58	0,4	$G_{H_2O_2}$ baisse quand la dose croît.	(*)
KBr + O_2 pH 2 et 0,5	γ ^{60}Co		0,9		24
KI, KBr, Se, etc...	X 0,1 MeV	0,57		Oxydation équivalente.	40
HCOOH + O_2 pH 2,7	γ ^{60}Co	0,51	0,51	$G_{H_2O_2}$ déduit de la valeur totale.	25
HCOOH + O_2 pH 0,32	γ ^{60}Co	0,265	1,08	de la quantité d'eau oxygénée.	26
HCOOH + O_2 pH 2,7	β tritium	0,59			25
Benzène H_2SO_4 0,8 N	γ ^{60}Co		0,67		28
Acide lactique	X 220 keV		0,62	H_2O_2 ou peroxyde.	41
Réduction sels cériques H_2SO_4 0,8 N	X 2 MeV	0,56	1,0	H_2O_2 calculé d'après $G_{Ce^{III}}$.	14
Réduction bichromate acide	X 220 keV	0,305			42
Réduction sels cériques pH 1	X 220 keV	0,61			42
Réduction permanganate acide	X 220 keV	0,087			42
Polymérisation acrylonitrile pH 0,5	γ ^{60}Co	0,38	0,18		(*)
Polymérisation acrylonitrile pH 6	γ et X 14 keV	0,38	0,18		(*)
Acrylonitrile + SO_4Fe pH 0,5	γ ^{60}Co	0,38	0,38	H_2O_2 d'après $G_{Fe^{+++}}$.	(*)
Acrylonitrile + SO_4Fe pH 0,5	X 14 keV		0,18	H_2O_2 d'après $G_{Fe^{+++}}$.	(*)

(*) Valeurs présentées dans l'article ci-joint. Toutes les valeurs de G sont rapportées à un rendement d'oxydation du sulfate ferreux de 18.

Les valeurs que nous avons trouvées pour l'acrylonitrile sont nettement inférieures à ce rendement moyen de 0,6 (*).

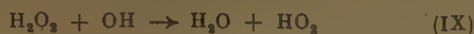
On pourrait aussi penser que le rendement moléculaire est beaucoup plus important et égal par exemple à celui indiqué par GUNTHER et HOLZAPFEL [20], mais que les réactions du type $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ sont la plupart du temps inévitables. Mais alors le rendement réellement observé devrait varier selon la nature des corps dissous entre 0 et la valeur maximum. Il ne semble pas que le tableau II puisse conduire à de telles conclusions pour les rayons γ.

(*) HART [29 bis] a récemment obtenu $G_{H_2} = 0{,}24$ pour de, solutions mixtes, à pH 2, de SO_4Fe 10^{-2} N et SO_4Cu 1 M' valeur tout à fait voisine de nos résultats sur l'acrylonitrile.

B. — Rendements en eau oxygénée.

La mise en évidence d'eau oxygénée « moléculaire » issue de façon certaine des réactions F et E, est encore beaucoup plus délicate que celle de l'hydrogène.

En effet, comme pour l'hydrogène, il faut que le soluté empêche les réactions inverses :



$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 \qquad (IX)$$



$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \qquad (X)$$

Mais on se heurte à des difficultés supplémentaires.

1. L'eau oxygénée est beaucoup plus réactif que l'hydrogène. Le choix du soluté est donc plus délicat puisqu'il doit réagir facilement avec OH, mais pas du tout avec H_2O_2, bien que les propriétés chimiques du radical hydroxyle et du peroxyde ne soient pas très différentes.

L'analyse chimique elle-même ne permet pas souvent de distinguer facilement entre l'eau oxygénée et divers peroxydes organiques ou minéraux susceptibles d'être formés à partir du soluté.

2. Lorsque l'on mesure des quantités appréciables d'H_2O_2, on peut toujours se demander si elles ne sont pas dues à des réactions intermédiaires dans lesquelles le corps dissous intervient, par exemple :



$$I + OH \rightarrow IOH$$



$$IOH + OH \rightarrow I + H_2O_2$$

3. Même si H_2O_2 ne réagit pas avec le corps dissous ou avec le produit définitif de la radiolyse, elle peut pourtant être décomposée de façon plus ou moins catalytique par des produits radiochimiques intermédiaires.

a) Un exemple de ces difficultés est fourni par l'étude de l'*action des rayons α sur les solutions de phosphites en l'absence d'air.*

L'eau oxygénée n'agit pas chimiquement sur les phosphites.

Or, au cours de l'étude de l'action des rayons α sur des solutions de ce dernier corps, COTTIN [15] a trouvé que les quantités d'eau oxygénée produites en l'absence d'air étaient faibles ou nulles et correspondaient à des rendements variables suivant la concentration de phosphite, entre 0 et 0,6. On a été tenté alors d'en conclure que le rendement moléculaire était nul et que la formation d'H_2O_2 dépendait uniquement de la compétition entre les deux réactions



$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$

et :



$$_2OH + P_{III} \rightarrow {}_2OH^- + P_V$$

Mais les expériences que nous avons faites depuis en irradiant des solutions de phosphite et d'eau oxygénée montrent qu'il n'est pas possible de conclure ainsi au moins pour le moment.

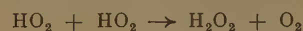
En effet, l'eau oxygénée à une concentration de 10^{-4} M n'est décomposée ni par les rayons α, ni chimiquement par les phosphites, mais disparaît pendant l'irradiation d'une solution 5.10^{-3} M de phosphite, tandis que le rendement d'oxydation des phosphites augmente. Il y a probablement une réaction intermédiaire entre H_2 O_2 et un produit intermédiaire de cette oxydation. Quoi qu'il en soit, l'absence d'H_2O_2 n'indique plus obligatoirement qu'il ne s'en est pas formée à un moment donné.

b) *Solutions de bromure de potassium en l'absence d'air.* — La production d'eau oxygénée par irradiation aux rayons α de solutions de bromure dépend de la concentration : $G_{H_2O_2}$ varie entre 0,3 et 0,6 lorsque celle-ci baisse de 10^{-1} M à 10^{-3} M. On observe en même temps le dégagement d'oxygène de sorte que l'on retrouve le bilan de la réaction totale de décomposition de l'eau, sauf aux plus grandes concentrations ou sans doute un peu de brome est produit. Même si l'on pense que de l'eau oxygénée est initialement formée avec un rendment supérieur à 0,6, mais qu'une partie est ensuite redécomposée par les radicaux OH en HO_2 puis oxygène, on ne peut cependant pas obtenir de valeur du rendement initial supérieure à 1,15.

En effet, les deux réactions :



$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$$



$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

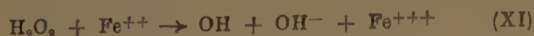
montrent que deux OH sont nécessaires pour détruire chaque molécule d'H_2O_2. Le rendement en H_2O_2 + 2 OH est égal à G_{H_2} soit au maximum 1,7. La valeur de 0,6 obtenue finalement pour H_2O_2 nécessiterait donc un rendement initial de 1,15 en H_2O_2 et de 1,1 en OH. D'autre part, plus on augmente la concentration en bromure, plus on devrait améliorer la protection contre les réactions (IX) et (X), et la quantité d'eau oxygénée ne devrait pas diminuer comme on l'observe, mais se rapprocher de la valeur maximum.

c) *Des résultats du même genre ont été obtenus avec les solutions d'acrylonitrile.* — Après avoir vérifié que l'eau oxygénée en solution 10^{-4} M n'est pas décomposée par le monomère ou le polymère au cours de l'irradiation, nous avons soumis des solutions désaérées 0,75 M en acrylonitrile à différentes doses de rayons α comprises entre 10^{18} et 12.10^{18} eV/cm³. On filtre pour séparer le polymère et on mesure l'eau oxygénée. Dans aucun cas, le rendement ne dépasse $G = 0,35$.

Des expériences un peu différentes ont confirmé ce résultat.

Aux solutions d'acrylonitrile, on ajoute du sulfate ferreux de façon que la concentration de celui-ci soit 2.10^{-4} M. On sait que le rendement d'oxydation

du sulfate ferreux en l'absence d'air par les rayons α est de 3,6 ([21]). En considérant l'acrylonitrile comme un compétiteur très efficace pour les radicaux OH, on doit supprimer l'oxydation du sulfate ferreux. C'est ce que l'on observe par exemple dans la réaction de FENTON :



$$H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow OH + OH^- + Fe^{+++} \qquad (XI)$$



$$OH + Fe^{++} \rightarrow OH^- + Fe^{+++} \qquad (XII)$$

où la réaction (XII) est complètement supprimée si la concentration en monomère est cent fois plus grande que celle du fer.

En mesurant spectrophotométriquement les ions ferriques après l'irradiation du mélange, nous avons trouvé, en dégazant avec beaucoup de soin les solutions, un rendement $G_{Fe^{+++}}$ égal à 0,35, qui correspondrait donc à l'oxydation selon la réaction (XI) par de l'eau oxygénée produite avec le même rendement de 0,35.

Nous avons cependant pensé que les radicaux issus du monomère pouvaient amorcer, comme pour certains alcools ou hydrocarbures ([22]), la réduction du sulfate ferrique et que l'oxydation finalement mesurée n'était que la différence entre la quantité de fer réellement oxydé et ce qui avait été ensuite réduit. Cependant, en irradiant en présence d'acrylonitrile du sulfate ferrique à diverses concentrations, on n'a pu constater de réduction et le rendement en hydrogène reste toujours égal à 1,65.

En conclusion, il nous semble assez difficile de trouver pour les rayons α d'indication en faveur de l'hypothèse selon laquelle de l'eau oxygénée serait initialement produite avec un rendement constant, contrairement à nos résultats sur l'hydrogène. Nos résultats s'expliqueraient plus simplement en admettant une compétition pure et simple entre l'action des radicaux OH sur le corps dissous et la combinaison $OH + OH \rightarrow H_2O_2$.

Rayons X et γ.

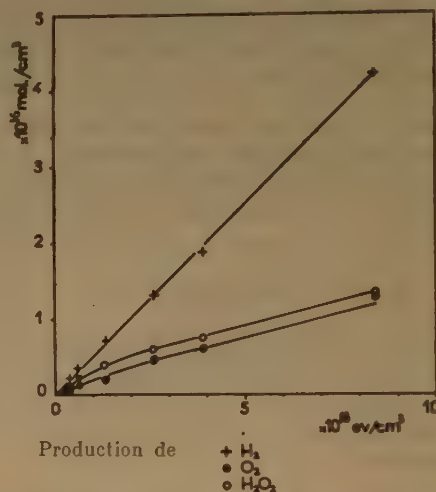
a) Certains auteurs ont observé la formation d'eau oxygénée lorsque l'on irradie en l'absence d'air diverses solutions. De ces mesures est née l'hypothèse d'un rendement d'eau oxygénée « moléculaire » issue des réactions E et F ([5]). ALLEN et plusieurs auteurs interprètent actuellement tous leurs résultats en fonction de ces réactions.

Avant de reprendre l'étude de solutions 10^{-1} M et 10^{-3} M en bromure de potassium, déjà faite par HOCHANADEL ([23]), nous avons vérifié qu'une solution de concentration 10^{-4} M en eau oxygénée, préparée par irradiation d'eau pure saturée d'oxygène puis additionnée de bromure n'est pas décomposée si on la soumet aux rayons γ ou X en l'absence d'air. L'effet protecteur de ce composé est donc efficace, puisque H_2O_2 seule aurait été complètement décomposée après irradiation avec la même dose.

En irradiant alors en l'absence d'air des solutions de bromure 10^{-1} M, à pH 3, nous avons obtenu de l'eau oxygénée comme le montre la figure 2. Cependant, les rendements observés baissent légèrement lorsque la dose absorbée augmente et ils sont toujours inférieurs à G_{H_2} et aux valeurs données par HOCHANADEL. Dans la glace à — 80° C, on obtient les mêmes valeurs. Le bilan de la décomposition de l'eau est vérifié car de l'oxygène est formé et on a :



$$G_{H_2} = G_{H_2O_2} + 2\ G_{O_2}$$



par les rayons γ sur des solutions de KBr 10^{-1} M

Fig. 2.

b) L'acrylonitrile est également un protecteur très efficace de la radiolyse de H_2O_2 comme nous avons pu le vérifier en soumettant aux rayons γ des solutions contenant de l'eau oxygénée et du monomère.

Les rayons γ produisent dans les solutions d'acrylonitrile 0,75 M, une faible quantité d'eau oxygénée. Le rendement ne dépasse pourtant pas 0,18 à pH 0,5 comme à pH 6, et pour des doses absorbées comprises entre 0,9 et 7.10^{18} eV/cm³. Il en est de même avec des rayons X de 14 keV. On a vérifié que dans ces conditions de dose, la polymérisation n'est pas complètement achevée.

Comme dans les expériences avec les rayons α, nous avons utilisé des mélanges de sulfate ferreux et d'acrylonitrile, après avoir vérifié que les ions ferriques n'étaient pas réduits. Au lieu du rendement habituel de G = 8 pour l'oxydation des ions ferreux, on obtient des valeurs extrêmement faibles. Le

rendement n'augmente pas quand la concentration en sulfate ferreux passe de 10^{-4} M à 10^{-6} M. On peut en déduire que les radicaux OH n'agissent pour ainsi dire pas sur celui-ci, et que l'oxydation serait due à de l'eau oxygénée produite en concentration analogue à celle que l'on a déjà mesurée dans les solutions d'acrylonitrile sans sulfate ferreux. Il y a lieu de remarquer cependant que $G_{Fe^{+++}}$ est toujours légèrement supérieur à $G_{H_2O_2}$, sans que nous puissions en déceler actuellement la raison.

D'après ces expériences, il semble qu'en augmentant suffisamment la concentration des solutés, on puisse *diminuer le rendement d'eau oxygénée jusqu'à des valeurs très faibles.* Non seulement le soluté capterait alors tous les radicaux de la réaction R, mais encore entrerait en compétition avec la réaction dite « moléculaire ». La limite inférieure obtenue jusqu'ici serait $G_{H_2O_2} = 0,18$, en utilisant l'acrylonitrile comme accepteur de radicaux.

Un point de vue analogue a été récemment développé par Sworski [24]. Il a déduit de ses expériences sur le bromure de potassium en solution aérée, une valeur de 0,9 à pH 0,5 et 0,87 à pH 2, pour le rendement moléculaire en H_2O_2. Mais il admet que ce rendement dépend de la concentration du soluté et peut dépendre de la nature de celui-ci de façon beaucoup plus sensible que G_{H_2} (*).

Par contre, nos résultats sont en contradiction avec certains travaux qui conduisent aux conclusions d'un rendement constant en eau oxygénée.

D'après les recherches de Hart [25, 26] sur des solutions d'acide formique saturées d'oxygène, ce rendement serait voisin de 0,5 pour un pH supérieur à 2,5, mais passerait à 1,0 lorsque le pH est de 1,2.

Dainton et Sutton [27] ont trouvé qu'en irradiant en l'absence d'air des solutions de sulfate ferreux très diluées, on observait un *effet prolongé* qu'ils ont attribué à la réaction lente d'oxydation par l'eau oxygénée. De l'importance de cet effet, ils ont déduit une valeur du rendement moléculaire pour H_2O_2, égale à 0,72.

Sworski [28] indique que les solutions désaérées de benzène soumises aux rayons γ donnent lieu en milieu acide à un rendement $G_{H_2O_2}$ de 0,67.

Allen [5] a montré que les rendements de réduction du sulfate cérique et de formation d'eau oxygénée dans l'eau saturée d'oxygène pouvaient s'interpréter en admettant un rendement d'eau oxygénée moléculaire égal à 0,92. Il en tire un argument en faveur de la réaction E.

(*) Voir également l'article d'Allen et Schwarz paru après la présentation de ce mémoire. *J.A.C.S.*, 1955, **5**, 1324.

Remarquons de plus, que si l'on rejette l'hypothèse du rendement d'eau oxygénée moléculaire, on doit alors rechercher dans chaque cas s'il existe une autre possibilité d'explication. Par exemple, Hart et Walsh [29] ont irradié en présence d'air des solutions contenant à la fois du sulfate ferreux et du sulfate cuivrique, à pH 2. De l'oxydation des ions ferreux avec un rendement de 0,77, ils ont conclu que le rendement de l'eau oxygénée produit par la réaction F était égal à 0,385 (*). Mais on peut tout aussi bien rendre compte de cette oxydation en admettant, au lieu de (F), la réaction :



$$2\ H_2O \rightsquigarrow H_2 + 2\ OH$$

CONCLUSIONS

A. — Rayons alpha (5,3 MeV)

D'après nos résultats, la décomposition de l'eau par le rayonnement α conduit à *la formation, d'un côté, d'hydrogène en presque totalité à l'état moléculaire,* et de l'autre, *d'eau oxygénée en quantité variable* selon les corps dissous, et toujours inférieure à celle de l'hydrogène.

Si l'on conserve l'hypothèse *de neutralisation des ions en atomes H et radicaux OH*, le modèle de Léa montre que la concentration locale des radicaux OH est grande au voisinage de la trajectoire, tandis que les atomes H sont répartis de façon plus clairsemée à une certaine distance. La théorie de Platzman sur la capture de l'électron accentue encore cette asymétrie. Les premiers stades de la radiolyse devraient donc conduire, contrairement à l'expérience, à $G_{H_2O_2}$ supérieur à G_{H_2}.

On pourrait alors envisager que la réaction $OH + OH \rightarrow H_2O_2$, d'ailleurs longtemps controversée, ait une probabilité beaucoup plus faible que $H + H \rightarrow H_2$; mais cela créerait de nombreuses autres difficultés, en particulier pour expliquer la formation de H_2O_2 dans l'eau et la glace [30].

On obtiendrait, par contre, une concentration en atomes H sensiblement égale à celle des radicaux OH, si l'on admettait comme Magee que les électrons sont rappelés par les ions positifs. Mais alors cela

(*) Un récent article de Hart [29 bis] apporte des précisions sur ce point. Quand on augmente la concentration en $FeSO_4$ de 10^{-4} à 10^{-2} N, et celle de $CuSO_4$ de 10^{-3} à 1 M, le rendement d'oxydation du fer passe de 0,77 à 0,48 ($G_{H_2O_2}$ serait alors égal à 0,24), et le rendement d'hydrogène de 0,45 à 0,24. Hart observe donc, comme dans le cas de nos expériences avec l'acrylonitrile, que le rendement considéré comme moléculaire peut baisser en-dessous des valeurs généralement admises et devenir voisin de 0,24.

favoriserait localement toutes les réactions de reformations de l'eau (III, VII, IX). On devrait donc observer de très faibles productions de H_2 et H_2O_2.

Il semblerait donc plus normal *d'abandonner l'hypothèse de la formation d'hydrogène atomique* et d'admettre un des mécanismes (V) ou (VI). On écrirait alors :



$$2\ H_2O \overset{\alpha}{\rightsquigarrow} H_2 + 2\ OH$$

Bien entendu, les radicaux OH resteraient en grande concentration locale, ce qui favoriserait, en l'absence de soluté, les deux réactions suivantes :



$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$



$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$$

par rapport à la réaction inverse :



$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

En effet, l'expérience montre que cette dernière réaction ne commence à être observée qu'avec une pression en hydrogène d'un atmosphère [31].

Les effets chimiques produits par les rayons α se trouveront alors presque toujours équivalents aux réactions des radicaux OH ou de l'eau oxygénée, comme l'avaient fait remarquer HAISSINSKY et LEFORT en 1948 [32]. C'est cette constatation qui avait conduit alors HAISSINSKY et MAGAT [8] à envisager le processus (V).

B. — Rayons X et γ.

Les conclusions que l'on peut actuellement tirer des mesures d'hydrogène et d'eau oxygénée sont beaucoup moins nettes que pour les rayons α.

On peut cependant constater *qu'aucune expérience n'existe jusqu'ici dans laquelle les radicaux échappent complètement aux combinaisons, malgré l'utilisation de solutés capables de les capter efficacement.* Les valeurs minima semblent avoir été obtenues pour l'eau oxygénée avec l'acrylonitrile comme accepteurs de radicaux.

Si l'on admet le *processus de formation des radicaux OH et atomes H*, on devra alors le modifier en considérant que même pour les rayons γ, la répartition n'est pas uniforme et que les deux sortes de radicaux sont initialement séparés suffisamment pour que la recombinaison H + OH ne soit pas totale. Ceci est conforme à l'image de grappes d'ions donnée par ALLEN, surtout si la capture des électrons se fait comme l'indique PLATZMAN, à une certaine distance de l'ion positif.

Les dimensions de la grappe seraient telles que dans la plupart des cas examinés les solutés seraient en concentration trop faible pour que leurs molécules interviennent efficacement à l'intérieur de la grappe — compte tenu de leur réactivité — et perturbent les proportions des radicaux combinés (produits moléculaires) et de ceux qui échappent.

Il en résulterait pour ces cas, un rendement constant en H_2 et H_2O_2. Cependant, l'acrylonitrile et peut-être quelques autres composés seraient capables d'entrer en compétition avec le processus de *combinaison à l'intérieur même du volume associé à la grappe d'ions* et le rendement moléculaire dans ces cas-là baisserait encore, sans que ce soit obligatoirement de la même façon pour H_2 et pour H_2O_2. On peut fixer à 0,18 la valeur minimum obtenue jusqu'ici.

D'un autre côté, on ne peut guère envisager la possibilité que *tout* l'hydrogène soit primitivement produit sous forme moléculaire (V), puisque par exemple, dans le cas d'un mélange d'acrylonitrile et de sulfate ferreux où tous les radicaux OH sont certainement captés et mis dans l'impossibilité de provoquer la réaction inverse (VII), le rendement en hydrogène est très faible.

Les expériences que nous avons indiquées dans le paragraphe relatif à la formation d'eau oxygénée par les rayons X et γ ne paraissent pas donner de résultats assez clairs pour pouvoir décider si les rendements en hydrogène et en eau oxygénée sont différents. On voit dans le tableau II que $G_{H_2O_2}$ est tantôt égal, tantôt supérieur et tantôt inférieur à G_{H_2}. On ne peut donc guère imaginer une ou plusieurs réactions primaires qui rendent compte de toutes ces valeurs à la fois. Des difficultés analogues ont déjà été signalées par ALLEN [5] en ce qui concerne la réaction (E).

C'est pourquoi il nous semble difficile actuellement de décider si l'on a comme premier stade la décomposition en OH + H suivie immédiatement des réactions (F) et (E) ou si la neutralisation se fait partiellement selon le processus (V). Il nous paraît en tout cas très délicat de fixer un rapport constant entre ces réactions et la production de radicaux selon (R).

Ce travail a été réalisé grâce à des subventions accordées par le C.E.A. et le C.N.R.S. au laboratoire de M. HAISSINSKY à l'Institut du Radium.

Paris, le 5 mars 1955.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Weiss. — *Nature* (1944), **153,** 748.
(2) D. E. Léa. — *Brit. J. Radiol.*, supplément n° **1,** (1947), 59.
(3) L. H. Gray. — *J. Chem. Phys.* (1951), **48,** 172.
(4) A. O. Allen. — *J. Phys. Chem.* (1948), **52,** 479 ; *Disc. Far. Soc.* (1952), **12,** 79.
(5) A. O. Allen. — *Radiation Research* (1954), **1,** 85.
(6) A. H. Samuel et J. L. Magée. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21,** 1080.
H. A. Dewhurst, A. H. Samuel et J. L. Magée. *Radiation Research* (1954), **1,** 62.
(7) R. L. Platzman. — *Basic mechanisms in radiobiology* (1953), pp. 22-50.
(8) M. Haissinsky et M. Magat. — *C. R. Acad. Sci.* (1951), **232,** 954.
(9) K. J. Laidler. — *J. Chem. Phys.* (1954), **22,** 1740.
(10) J. Read. — *Brit. J. Radiol.* (1950), **23,** 621.
(11) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51,** 351.
(12) M. C. Anta et M. Lefort. — (1954), **51,** 29.
(13) V. M. Garrison, H. R. Haymond et B. M. Weeks. — *Radiation Research* (1954), **1,** 97.
(14) E. R. Johnson et A. O. Allen. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), **74,** 4147.
(15) M. Cottin. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51,** 404 et travail en cours.
(16) M. Haissinsky et M. Lefort. — Travail en cours.
(17) F. S. Dainton. — *J. Phys. Chem.* (1948), **52,** 490.
(18) J. H. Baxendale, M. G. Evans et G. S. Park. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42,** 155.
(19) P. Douzou et M. Lefort. — Travail en cours.
(20) P. Gunther et L. Holzapfel. — *Z. Phys. Chem.* (1939), B **44,** 374.
(21) N. Miller et J. Wilkinson. — *Trans. Far. Soc.* (1954), **50,** 690.
M. Lefort. — *C. R. Acad. Sci.* (1953), **237,** 159.
(22) C. Vermeil et M. Cottin. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51,** 24.
(23) C. J. Hochanadel. — *J. Phys. Chem.* (1952), **56,** 587.
(24) T. J. Sworski. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), **76,** 4687.
(25) E. J. Hart. — *Radiation Research* (1954), **1,** 53.
(26) E. J. Hart. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), **76,** 4198.
(27) F. S. Dainton et H. Sutton. — *Trans. Far. Soc.* (1953), **49,** 1011.
(28) T. J. Sworski. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20,** 1817 et *Radiation Research* (1954), **1,** 231.
(29) E. J. Hart et P. D. Walsh. — *Radiation Research* (1954), **1,** 342.
(29 *bis*) E. J. Hart. — *Radiation Research* (1955), **2,** 33.
(30) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47,** 786.
(31) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48,** 339.
(32) M. Haissinsky et M. Lefort. — *C. R. Acad. Sci.* (1950), **230,** 1156.
(33) H. Fricke. — *J. Chem. Phys.* (1934), **2,** 556.
(34) O. Risse. — *Zeit. Phys. Chem.* (1929), A **140,** 133.
(35) W. J. Toulis. — *U.C.R.L.* (1951), **563.**
(36) H. A. Schwartz, J. P. Losee et A. O. Allen. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), **76,** 4693.
(37) M. Haissinsky et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48,** 429.
(38) E. R. Johnson. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19,** 1204.
(39) M. Lefort. — *C. R. Acad. Sci.* (1951), **233,** 1194.
(40) H. Fricke et E. J. Hart. — *J. Chem. Phys.* (1935), **3,** 596.
(41) G. R. A. Johnson, G. Scholes et J. Weiss. — *J. Chem. Soc.* (1953), 3091.
(42) T. Rigg. — *Disc. Far. Soc.* (1952), **12,** 119.
(43) W. M. Dale, J. V. Davies, C. W. Gilbert, J. P. Keene et L. H. Gray. — *Biochem. J.* (1952), **51,** 268.

RENDEMENTS MOLÉCULAIRE ET RADICALAIRE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACRYLAMIDE IRRADIÉES AVEC DES RAYONS X DE 50 ET 220 KV

par E. COLLINSON, F. S. DAINTON et G. S. Mc NAUGHTON

Department of Physical Chemistry, The University, Leeds 2, England

Manuscrit reçu le 31-5-55

(Traduit par MM^mes^ FAYARD et BERNAS)

RÉSUMÉ

En solution aqueuse neutre dégazée, l'acrylamide est polymérisée par les rayons X en formant un polymère soluble de poids moléculaire élevé. La vitesse R_p est donnée par l'équation :

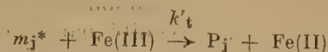
$$R_p = (G_1\ I/k_t)^{\frac{1}{2}}\ K_p\ [m_1] \text{ moles litre}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

le degré de polymérisation ($\overline{DP}$) est proportionnel à (m_1) et à I^{-a} où $a < 0{,}5$, I est l'intensité du rayonnement en unités de 100 eV/l/sec. ; G_1 est le rendement d'amorçage égal au nombre de chaînes amorcées par 100 eV, $k_p/k_t^{\frac{1}{2}} = 5.2$ litre$^{\frac{1}{2}}$mole$^{-\frac{1}{2}}$ sec$^{-\frac{1}{2}}$ et $E_p - E_{t/2} = \sim 2$ kcal. Le transfert sur le monomère ne se produit pas.

La formation d'eau oxygénée moléculaire qui a lieu en même temps que la polymérisation, n'a pas d'influence sur R_p ni sur $\overline{DP}$ mais quand on augmente la concentration d'acrylamide, la valeur de $G_{H_2O_2}$ passe d'une valeur voisine de zéro à un maximum de 0,8 ± 0,5 pour une concentration de monomère comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} M et retombe ensuite à environ 0,25 pour une concentration de 0,5 M.

Ce résultat, ainsi que la forme des courbes qui relient le rendement en H_2O_2 à la dose, pour différentes concentrations en monomère, cadrent avec l'idée que l'acrylamide peut réagir avec les atomes H et les radicaux OH qui, sinon, catalyseraient la réaction inverse des produits moléculaires $H_2 + H_2O_2 - 2\ H_2O$; et que à des concentrations 10^{-2} M, l'acrylamide réagit aussi avec les précurseurs de l'eau oxygénée moléculaire, réduisant ainsi la quantité de H_2O_2 formée.

En solution acide, les chaînes croissantes de polyacrylamide sont oxydées et terminées par des ions ferriques dans une réaction qui peut être représentée par :



$$m_j^* + Fe(III) \xrightarrow{k'_t} P_j + Fe(II)$$

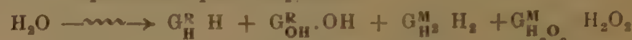
et si l'on ajoute une quantité suffisante de perchlorate ferrique, on supprime complètement la réaction de terminaison mutuelle. L'expression de la vitesse devient alors :

$$R_p = G_1\ I\ K_p\ [m_1]/k'_t\ [Fe(III)]$$

et, comme dans ces conditions $G_1 = G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}$, on peut obtenir des renseignements très intéressants sur l'acte radiochimique primaire et k_p/k'_t a été évalué à $6{,}3 \times 10^{-3}$. Les variations avec la concentration en monomère et l'intensité, de $G_{H_2O_2}$ et $G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}$ dans les deux systèmes, sont discutées en fonctions des réactivités de l'acrylamide, des ions ferreux, de l'hydrogène et de l'eau oxygénée vis-à-vis de H, OH et H_2^+.

INTRODUCTION

La plupart des effets observés, produits par les radiations ionisantes sur l'eau et les solutions aqueuses sont en accord avec un acte primaire qui peut être représenté par l'équation :



$$H_2O \rightsquigarrow G^R_H\ H + G^R_{OH}.OH + G^M_{H_2}\ H_2 + G^M_{H_2O_2}\ H_2O_2$$

et le centre d'intérêt de nombreux travaux contemporains dans ce domaine est la valeur de ces coefficients dans diverses conditions expérimentales. Le travail qui va être décrit ne fait pas exception ; cependant, la plupart des méthodes de mesure de G^R et G^M s'appuient sur l'hypothèse que H, OH, H_2 et H_2O_2 sont les seuls produits de réaction et réagissent avec deux solutés distincts, soit dans deux systèmes à un seul soluté séparés, soit dans un seul système à deux solutés, soit les deux, où l'un des solutés est réducteur et réagit sur OH, HO_2, et éventuellement H_2O_2, tandis que l'autre réagit sur H seul ; nous avons, au contraire, utilisé un soluté qui réagit sur H et OH, mais qui est inerte vis-à-vis de H_2O_2 et H_2, de telle sorte que ces produits peuvent s'accumuler dans le système et être dosés séparément. Le soluté choisi est l'acrylamide $CH_2 = CH\text{-}CO\text{-}NH_2$ que l'on considère généralement comme un accepteur très efficace des atomes H et radicaux OH en solution acide, alcaline et neutre ; il forme de cette façon un polymère soluble dans l'eau et de poids moléculaire élevé. La réaction est caractérisée par d'autres propriétés favorables à notre dessein. Soit :

1. terminaison mutuelle, exclusivement, en l'absence d'autre soluté ;

2. existence d'un processus oxydant de terminaison, très efficace, produit par les ions métalliques, ferrique et cuprique par exemple ;

3. pas de transfert observable ;

4. relative inertie de l'eau oxygénée sur les radicaux polymères ;

5. post-effet très faible.

Et d'autres propriétés d'intérêt plus pratique comme la facilité et la précision avec lesquelles on peut mesurer les concentrations d'eau oxygénée, la facilité avec laquelle on suit la réaction par dilatométrie, la très grande longueur des chaînes cinétiques, et la possibilité de mesurer le poids moléculaire moyen viscosimétrique sans isoler le polymère.

Cet article sera réduit à la description de :

a) la cinétique de la polymérisation dans l'eau pure ;

b) la valeur du rendement en H_2O_2 pour différentes concentrations de monomère ;

c) la cinétique de la polymérisation en solution de perchlorate ferrique dégazée et acidifiée.

Les seuls rayonnements utilisés sont des rayons X de 50 et 220 kV.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Rayonnements.

Ce sont des rayons X non filtrés fournis par un tube de radiothérapie GEC Maximar à 220 kV sous 5 ou 15 mA et par un tube Machlett AEG-SO-T à 50 kV sous 15 et 45 mA.

2. Dosymétrie.

On a utilisé la dosimétrie au sulfate ferreux en solution acide dégazée. On obtenait les intensités, soit en dosant les ions ferreux par l'o-phénantroline, soit en dosant directement les ions ferriques par leur absorption à 304 mμ. On a pris $G_{Fe^{+++}} = 15{,}5$ pour les deux rayonnements.

3. Cellules et intensités.

a) Rayons X de 220 kV. Les cellules étaient en pyrex avec approximativement les dimensions suivantes : volume 15 cm³, diamètre 5,5 cm, profondeur 0,5 cm, épaisseur des parois 1 mm. On modifiait l'intensité en modifiant le courant dans le tube ou la distance de la cellule à l'anticathode.

b) Rayons X de 50 kV. Les cellules étaient en pyrex et leur extrémité la plus proche du tube était un disque de verre d'épaisseur uniforme. On a utilisé deux types de cellules dont les dimensions respectives sont : épaisseur de la fenêtre, 2 et 0,5 mm, diamètre 2,5 et 2,5 cm, profondeur 1,4 et 0,8 cm, volume 8 et 6 cm³. On modifiait l'intensité par le choix de l'épaisseur de la fenêtre, de l'intensité du courant dans le tube et de la distance à l'anticathode.

4. Produits employés.

L'eau était distillée deux fois, comme il est décrit dans les articles précédents de ce laboratoire. L'acrylamide de l'American Cyanamide Company était recristallisée dans le chloroforme ou un mélange chloroforme-benzène. Le perchlorate ferrique était préparé en dissolvant du fil de fer de la firme BDH dans l'acide perchlorique et en oxydant complètement avec l'eau oxygénée. Une réserve de solution 0,4 M d'eau oxygénée dans l'acide perchlorique 0,1 M a été préparée en diluant une solution commerciale à 30 %, redistillée sous vide. Les solutions d'eau oxygénée très diluées ont été préparées généralement en irradiant de l'eau pure en présence d'air.

5. Préparation des solutions.

Pour chaque expérience, on préparait des solutions fraîches de monomère, dans des fioles jaugées, à partir d'échantillons d'acrylamide pesés. Tout appareil qui entrait en contact avec cette solution était soigneusement lavé avec de l'acide nitrique chaud ou de l'acide permanganique puis avec l'acide nitrique. La solution d'acrylamide était dégazée trois fois par congélation dans le mélange acétone-neige carbonique, suivie de pompage et réchauffement. Finalement, les cellules d'irradiations étaient remplies sous vide poussé.

6. Mesures.

1. Une solution de monomère non irradiée et une solution partiellement polymérisée ne présentaient pas de différence observable de pH avec l'eau qui avait servi à préparer ces solutions.

2. Vitesse de polymérisation : la vitesse de réaction était suivie par dilatométrie. Après chaque période d'irradiation, on repérait le niveau du ménisque à 0,002 cm près, l'ampoule étant placée dans un thermostat à 25,0 ± 0.005° C. On soustrayait le taux du post-effet du taux total de polymérisation pour obtenir la vitesse de polymérisation Rp utilisée dans tous les calculs ultérieurs. Le facteur de contraction était mesuré, soit bromométriquement, soit en pesant le polymère précipité par l'alcool. L'accord étant bon, on a pris comme meilleure valeur : 0,050 ± 0,0023 *m* moles de polymère pour une contraction de 1 mm dans un capillaire de 1 mm de diamètre. Cette valeur était indépendante de l'intensité.

3. Dosage de H_2O_2. Les faibles quantités de H_2O_2 étaient mesurées par iodométrie d'après la méthode de Allen et al. (²) en utilisant une valeur de 25.700 pour le coefficient d'extinction molaire de I_3^- à 350 mμ.

4. Dosage des ions ferreux et ferriques. Les ions ferreux formés dans la réaction de terminaison polymère-ion ferrique étaient dosés par l'orthophénantroline, en présence de fluorure d'ammonium qui complexe les ions ferriques. Le fer total était dosé en réduisant les ions ferriques par le chlorhydrate d'hydroxyl- amine et en dosant ensuite les ions ferreux comme précédemment.

5. Mesures de viscosité. Après chaque irradiation, on mesurait la viscosité de la solution aqueuse de monomère à 25° dans un viscosimètre sous vide. Puisque l'on connaît la concentration de polymère à partir des mesures dilatométriques faites sur les mêmes cellules, on peut en déduire la viscosité spécifique du polymère après chaque irradiation, et ensuite la viscosité intrinsèque obtenue par extrapolation à la concentration zéro. Bien que l'on trouve habituellement un post-effet à partir des mesures de vitesse, il n'y correspond aucune augmentation de viscosité.

RÉSULTATS

Il est commode de présenter les résultats dans trois rubriques où l'attention se portera successivement sur la cinétique de la polymérisation en solution non ferrique, sur le rôle de l'eau oxygénée et sur la terminaison oxydante des chaînes de polyacrylamide par les ions ferriques.

a) *Cinétique de la polymérisation en l'absence de sels de fer.*

La polymérisation de l'acrylamide est probablement la plus rapide des réactions chimiques en solution aqueuse provoquées par les rayonnements. A faible intensité, en solution molaire, on obtient facilement des valeurs de G supérieures à 10^6. La réaction est aussi remarquablement peu compliquée. Il y a un post-effet, mais la vitesse après la fin de l'irradiation est faible, 1 % environ de la vitesse de réaction pendant l'irradiation et elle diminue rapidement jusqu'à des valeurs encore plus basses.

Si le système a été convenablement dégazé, la réaction radiochimique atteint sa vitesse stationnaire maximum (R*p*) dès le début et ne présente aucun signe d'auto-accélération. La vitesse conserve sa valeur initiale jusqu'à ce que l'épuisement du monomère commence à exercer un effet notable, habituellement après 10 % de conversion environ. Si le dégazage a été insuffisant, il y a une période d'inhibition après laquelle la réaction s'effectue avec la vitesse caractéristique d'un système complètement dégazé. La figure 1 montre quelques-unes de ces propriétés.

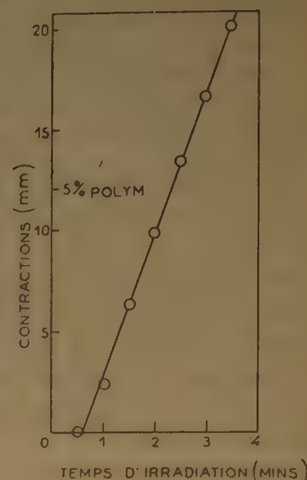


Fig. 1. — Courbe typique de la contraction en fonction du temps ; conditions : (AM) = 0,81 M ; intensités 0,652 × 10^{17} eV/l/sec. ; rayons X de 220 kV ; volume de l'ampoule 15,0 cm³ ; diamètre du capillaire 1,00 mm R_p = 7,0 mm/min. ; vitesse initiale du post-effet : 0,2 mm/min.

La vitesse de polymérisation est proportionnelle à la première puissance de la concentration en monomère dans le domaine accessible (variation dans un rapport 100), comme on le voit sur la figure 2.

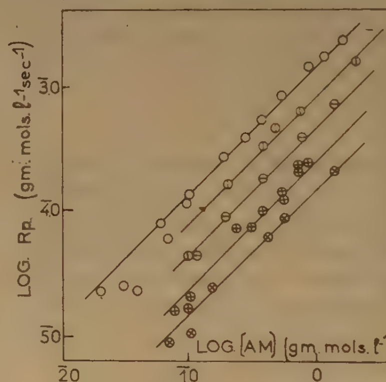


Fig. 2 a.

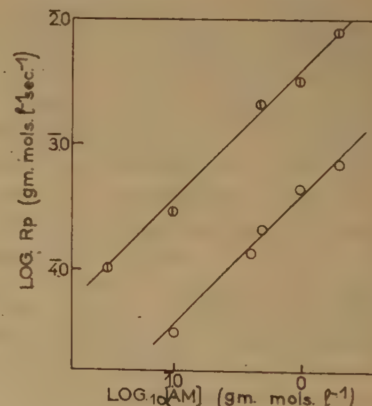


Fig. 2 b.

Fig. 2. — Variation de la vitesse avec la concentration en monomère à différentes intensités pour des RX de 220 et 50 kV. Les droites correspondent à une pente de 1.

On a porté sur la figure 3 log Rp en fonction de log I pour les rayons X de 50 kV et de 220 kV. On voit que dans les deux cas l'exposant de l'intensité est 0,5.

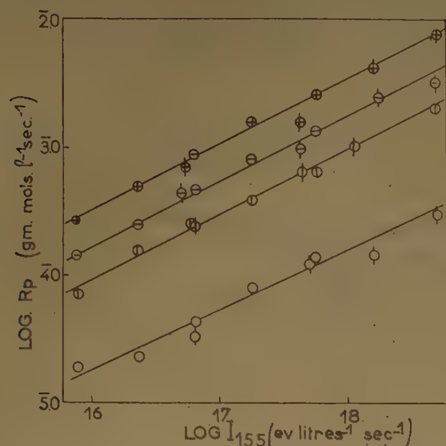


Fig. 3. — L'exposant de l'intensité pour différentes concentrations en monomère, les droites correspondent dans tous les cas à un exposant de 1/2.

[AM[(M)	50 kvp (points expérimentaux)	220 kvp (D'après la figure 3 a).
0.10	○	○
0.50	Φ	Φ
1.00	⊖	⊖
2.00	⊕	

Toutes les données cinétiques que nous avons obtenues sont représentées par la relation suivante :

$$R_p = k \exp \frac{(-2 \text{ kcal})}{(RT)} [m_1]^{1.0} \, I^{0.5} \qquad (1)$$

où Rp est exprimée en moles litres^{-1} sec^{-1}, I en eV litre^{-1} sec^{-1} et calculée avec une valeur de G = 15,5 pour l'oxydation du sulfate ferreux en solution acide aérée, $[m_1]$ est exprimé en mole litre^{-1} et k vaut $5{,}5.10^{-11}$ eV$^{-1/2}$ litre$^{-1/2}$ sec$^{-1/2}$. L'énergie d'activation est calculée d'après deux températures seulement et est donc soumise à une erreur considérable. Une valeur plus précise sera déterminée sous peu.

Les valeurs de $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]$ pour les solutions aqueuses d'acrylamide partiellement polymérisées sont assez difficiles à interpréter parce que l'on ne connaît pas les coefficients k et α de l'équation (2) avec la précision nécessaire :

$$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right] = k \, M^{\alpha} \qquad (2)$$

On peut considérer que les conclusions suivantes sont solidement établies. Premièrement, l'addition d'un acide provoque une très légère augmentation de viscosité (5 %) tandis que l'addition d'une base ne provoque aucun changement. Ces deux effets sont réversibles et sont probablement associés à un caractère basique net de la polyacrylamide, lequel n'a cependant pas été mis en évidence par la mesure de pH de la solution. Les valeurs de k et α pour des échantillons non fractionnés peuvent être calculées à partir des données cinétiques, et d'autres valeurs ont été récemment publiées par SCHOLTEN [3]. L'utilisation des valeurs de SCHOLTEN conduit à la conclusion que, dans les limites des erreurs expérimentales, le poids moléculaire moyen augmente linéairement en fonction de la concentration en monomère et que, par conséquent, on peut négliger le transfert par le monomère. Le transfert par le solvant n'a pas été envisagé puisqu'il est énergétiquement invraisemblable. Pour ce qui est de la variation en fonction de l'intensité, la situation est moins satisfaisante puisque l'on trouve un exposant plus petit que 0,5.

b) *Compétition avec la production d'eau oxygénée et action de cette dernière substance sur la polymérisation.*

On avait déjà remarqué que l'acrylamide pourrait modifier de plusieurs façons le rendement moléculaire en H_2 et H_2O_2, et que la présence de ces deux substances peut modifier la polymérisation. Les expériences suivantes ont pour but de mettre en lumière les interactions entre la formation de H_2O_2 et la polymérisation. Le travail sur le rendement en H_2 sera communiqué plus tard.

Des expériences en cours sur la polymérisation photosensibilisée de l'acrylamide en solution aqueuse, suggèrent que l'eau oxygénée peut agir comme un agent de transfert non dégradant, quand elle est présente à des concentrations supérieures à 10^{-3} M environ. On a pour cette raison étudié l'effet sur Rp et $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]$ de l'addition de H_2O_2. On a trouvé que l'addition de H_2O_2 à la solution d'acrylamide avant l'irradiation n'a pas d'effet sur la viscosité de la solution finale de polymère, ceci jusqu'à une concentration de 3.10^{-3} M de H_2O_2 à partir de laquelle on observe une légère diminution. La vitesse de polymérisation n'est pas affectée par l'addition de H_2O_2 jusqu'à 3.10^{-3} M. Puisque la dose totale dans chaque irradiation dépasse rarement 10^{20} eV/litre, on peut en déduire que l'eau oxygénée « moléculaire » éventuellement formée, dont la concentration ne dépasserait pas 10^{-5} M, ne peut pas avoir d'effet sur la polymérisation.

Après irradiation d'une solution d'acrylamide qui contenait initialement une petite quantité connue

de H_2O_2, la concentration finale en eau oxygénée est légèrement *plus grande* que la concentration initiale. Ainsi, non seulement il n'y a pas de transfert qui impliquerait la destruction de H_2O_2, mais l'eau oxygénée peut être produite en même temps que les chaînes de polymère sont amorcées. On a donc décidé de mesurer le rendement en eau oxygénée pour différentes concentrations en monomère et quelques-uns des résultats figurent sur les schémas 4 et 5.

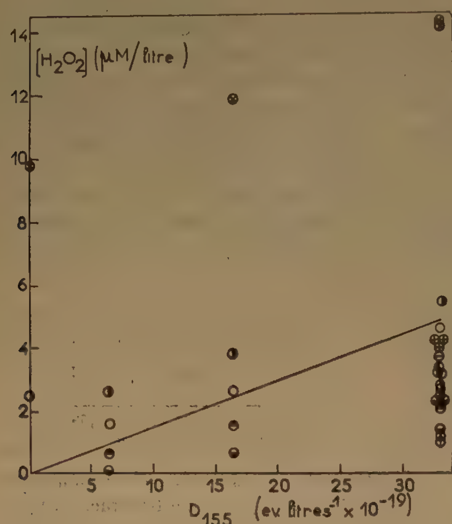


Fig. 4. — La production d'eau oxygénée dans des solutions aqueuses d'acrylamide irradiées avec des rayons X de 220 kV. Intensité, 5.51×10^{17} eV.l^{-1} sec^{-1}.

Code	$[H_2O_2]$ initiale	[AM]	$G_{H_2O_2}$
Φ	0	0	0.20
⊖	0	5×10^{-5}	0.67
⊕	0	10^{-3}	0.75
○	0	6.5×10^{-3}	0.88
⊗	9.8×10^{-6} M	10^{-2}	0.80
◐	0	5×10^{-2}	0.58
◒	0	2×10^{-1}	0.51
◑	2.5×10^{-6}	2×10^{-1}	0.58
⊖	0	4×10^{-1}	0.44
●	0	5×10^{-1}	0.36

Il est évident que pour les concentrations d'acrylamide $\geqslant 10^{-2}$ M, le rendement en H_2O_2 est le même, que l'on ait ou non ajouté de l'eau oxygénée au départ. De plus, dans ce domaine de concentration, la quantité de H_2O_2 formée est proportionnelle à la dose, c'est-à-dire la valeur de $G_{H_2O_2}$ est constante pendant l'irradiation.

Aux concentrations d'acrylamide $\leqslant 10^{-3}$ M, les courbes représentant H_2O_2 en fonction de la dose, ne sont plus linéaires, mais ont une concavité tournée vers l'axe des doses, et dans le cas des deux plus faibles concentrations utilisées, la concentration en H_2O_2 atteint une valeur limite qui est d'autant plus petite que la concentration d'acrylamide est plus faible.

Il est évident, d'après les figures 4 et 5, que quand on augmente la concentration en acrylamide de zéro à 0,5, la valeur initiale de $G_{H_2O_2}$ croît à

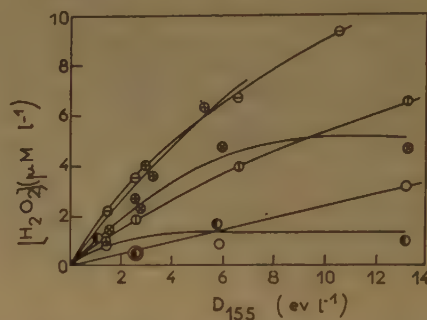


Fig. 5. — La production de H_2O_2 dans les solutions aqueuses d'acrylamide irradiées avec des rayons X de 50 kV. Vitesse $1,1.10^{18}$ eV/l/sec. On n'a pas ajouté de H_2O_2.

Code	[AM]
○	5×10^{-1} M
⊖	3×10^{-1} M
Φ	1×10^{-2} M
⊕	1×10^{-3} M
⊗	5×10^{-5} M
◐	5×10^{-6} M

partir d'une valeur très faible, puis passe par un maximum et ensuite diminue. On a représenté sur la figure 6 la valeur interpolée de $G_{H_2O_2}$ pour une dose constante de $3,3.10^{20}$ eV/litre en fonction de log [AM] et la courbe ainsi obtenue montre que le maximum de $G_{H_2O_2}$ est 0,8 mol/100 eV et se situe à une concentration en acrylamide légèrement inférieure à 10^{-2} M. On remarquera aussi qu'il est possible d'obtenir des valeurs également basses pour $G_{H_2O_2}$ de chaque côté du maximum. Nous estimons

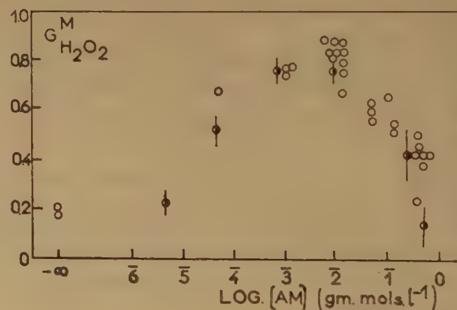


Fig. 6. — Valeurs initiales de $G_{H_2O_2}$ dans les solutions aqueuses d'acrylamide irradiées avec des rayons X de 50 et 220 kV.

Code	
○	220 kVp X rays
Φ	50 kVp X rays

que pour des concentrations en acrylamide supérieures à 0,5 M, le rendement en eau oxygénée s'annulerait. Les expériences à ces concentrations n'ont pas été faites parce qu'il est difficile de manipuler les solutions de polymère extrêmement visqueuses qui sont produites dans ces conditions même par de courtes irradiations.

c) *Effet de l'addition d'ions ferriques et ferreux en solution d'acide perchlorique.*

A partir d'expériences sur la polymérisation en solution aqueuse, photosensibilisée ou en présence d'un système redox, on savait que les ions ferriques peuvent terminer les chaînes croissantes de polyacrylonitrile, et l'on soupçonnait (ceci a maintenant été confirmé) qu'ils peuvent se comporter de la même façon avec les radicaux polyacrylamide. On estimait aussi qu'une terminaison réductrice par les ions ferreux, relativement peu efficace, pouvait avoir lieu. Les expériences suivantes ont été faites pour choisir entre les diverses possibilités.

Des solutions aqueuses d'ions ferreux ou ferriques dans l'acide perchlorique ont été mélangées avec les solutions d'acrylamide avant l'irradiation, ou bien ajoutées après l'irradiation. On a observé que les ions ferreux provoquent un « sursaut » de polymérisation quand ils sont ajoutés après l'irradiation, et pour une concentration en perchlorate ferreux de 10^{-4} M, on peut rendre compte de la durée de ce sursaut par l'amorçage de nouvelles chaînes à partir des radicaux hydroxyles créés lors de la réaction des ions ferreux sur l'eau oxygénée moléculaire formée pendant l'irradiation. Le post-effet de longue durée ne semble pas modifié de façon notable. Au contraire, on a observé que les ions ferriques à la concentration de 5.10^{-5} M réduisent fortement le post-effet et ne donnent pas naissance à une augmentation initiale de la réaction. Ces résultats montrent que les ions ferriques sont des agents efficaces de la terminaison des chaînes dans ce système et que les ions ferreux, s'ils le sont, le sont de manière moins efficace que les ions ferriques. Cette conclusion a été complètement confirmée par le fait que l'addition d'ions ferriques avant l'irradiation réduit fortement la vitesse de polymérisation pendant l'irradiation. Par exemple, à une intensité d'environ 10^{17} eV/litre.sec., la présence d'ions ferriques $7,6 \times 10^{-3}$ M réduit presque cent fois la vitesse de polymérisation d'une solution d'acrylamide 0,50 M.

D'un autre côté, les ions ferreux sont beaucoup moins efficaces et leur effet s'explique largement par la compétition entre le monomère et les ions ferreux vis-à-vis des radicaux hydroxyles, c'est-à-dire par une diminution dans la vitesse d'amorçage.

Etant donné l'intérêt d'une étude quantitative des effets de l'ion ferrique sur la réaction, on a mesuré la vitesse de polymérisation dans des systèmes contenant des concentrations différentes d'ions ferriques, irradiés à différentes intensités, en même temps que l'on mesurait dans certains cas la vitesse de réduction des ions ferriques. Quelques-uns des résultats sont représentés sur les figures 7 et 8.

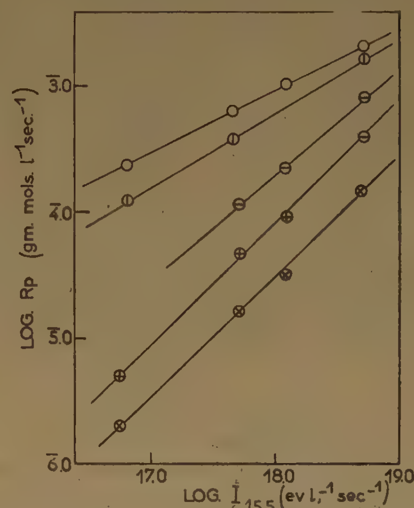


Fig. 7. — Exposant de la vitesse dans les solutions 0,5 M en acrylamide contenant l'ion ferrique.

Code	[Fe(III)]	[ClO_4]	[H+]	exposant de la vitesse
○	0	0	Neutre	0,5
Φ	7.6×10^{-5}	0.010	0.010	0,6
⊖	7.6×10^{-4}	0.015	0.012	0,85
⊕	2.28×10^{-3}	0.024	0.018	0,98
⊗	7.6×10^{-3}	0.008	0.075	0,98

La figure 7 montre que l'addition d'ion ferrique, non seulement retarde la polymérisation, mais encore provoque une augmentation de l'exposant de l'intensité, qui atteint finalement 1. Dans le domaine de concentration où l'exposant est 1, la vitesse de polymérisation est donnée par l'équation (3) :

$$R_p = \frac{k \ I \ [m_1]}{[Fe+++]} \text{ moles litres}^{-1} \text{ sec}^{-1} \qquad (3)$$

où I est exprimé en eV litre^{-1} sec^{-1} et $[m_1]$ en moles litre^{-1} ; k vaut $4,7 \times 10^{-25}$ moles par eV.

Sur la figure 8, on voit que pour une intensité de 10^{18} eV litre^{-1} sec^{-1}, le G de la réduction des ions ferriques augmente jusqu'à une valeur limite quand on augmente la quantité d'ions ferriques, et cette valeur limite est atteinte pour les concentrations où l'exposant de l'intensité est 1. L'augmentation de G quand on passe d'une intensité de 10^{18} à 6×10^{16} eV litre^{-1} sec^{-1} a peut-être son impor-

tance. Comme on verra dans la discussion, on peut dans certains cas s'attendre à une telle diminution. Peut-être le point le plus important est-il l'augmentationde $G_{Fe}III \rightarrow II$ qui se produit quand la concentration de monomère passe de 10^{-2} M à 5.10^{-1} M.

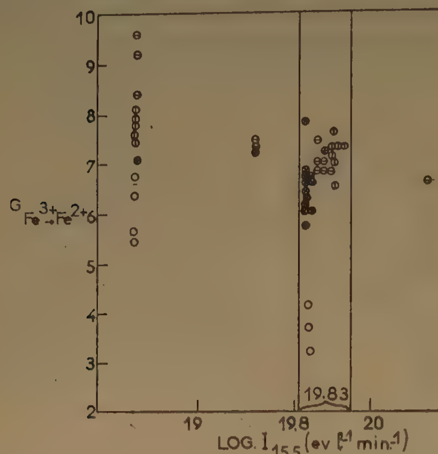
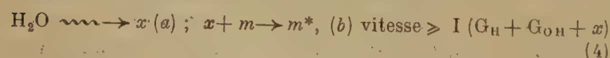


Fig. 8. — Réduction de l'ion ferrique sensibilisée par l'acrylamide à différentes intensités.

Code	[AM]	[ClO_4^-]	Total [Fe(III)]	[H^+]
○	0.010	0.098	7.6 × 10^{-3}	0.075
⊕	0.50	0.024	2.28 × 10^{-3}	0.018
	0.50	0.020	1.52 × 10^{-3}	0.015
⊖	0.50	0.058	7.6 × 10^{-3}	0.035
⦶	0.50	0.098	7.6 × 10^{-3}	0.075

DISCUSSION

Ainsi que l'on en discutera plus tard, les résultats résumés dans les figures 6-8 suggèrent que, dans le domaine d'intensités utilisées, et pour des concentrations en acrylamide comprises entre 10^{-2} et 2 M, tous les radicaux créés dans l'acte primaire et une partie des « précurseurs » du rendement moléculaire en H_2O_2, sont captés par l'acrylamide. Il est possible qu'une partie des radicaux libres précurseurs de la formation d'hydrogène moléculaire soient aussi captés, mais nous n'avons pas pour le moment de certitude sur ce point. Nous pouvons donc écrire le stade d'amorçage de la polymérisation :



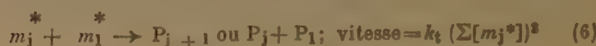
$$H_2O \rightsquigarrow x \ (a) \ ; \ x + m \rightarrow m^*, \ (b) \ \text{vitesse} \geqslant I\,(G_H + G_{OH} + x) \qquad (4)$$

où x est un radical capable d'amorcer la polymérisation et qui peut être H, OH, ou une entité inconnue (on en discutera plus loin) qui, en l'absence de monomère, est responsable de tout ou partie des produits moléculaires, H_2 et H_2O_2 et qui, en présence de monomère, amorcent x chaînes. La quantité $(G_H + G_{OH} + x)$ est le rendement d'amorçage G_i, c'est-à-dire le nombre de chaînes amorcées par 100 eV et qui peut varier avec la concentration en monomère. Les propriétés des solutions de polyacrylamide dans l'eau indiquent que le polymère forme des chaînes très flexibles enroulées en pelotes lâches et que les réactions de propagation et de terminaison peuvent être envisagées de la même manière que dans les systèmes polymérisants de faible viscosité dans lesquelles le polymère n'est pas précipité.

Nous ajouterons donc les réactions habituelles de propagation et de terminaison :



$$m_1 + \overset{*}{m_j} \rightarrow \overset{*}{m}_{j+1} \ ; \quad \text{vitesse} = k_p\,(m_1)\,(\Sigma[\overset{*}{m_j}]) \qquad (5)$$



$$\overset{*}{m_j} + \overset{*}{m_l} \rightarrow P_{j+l} \ \text{ou} \ P_j + P_l ; \ \text{vitesse} = k_t\,(\Sigma[m_j^*])^2 \qquad (6)$$

Les expériences décrites au paragraphe b prouvent que l'eau oxygénée formée concurremment avec le polymère n'exerce pas d'influence sur le déroulement de la polymérisation et qu'elle n'est pas détruite par l'attaque de chaînes croissantes de polyacrylamide, les réactions (4), (5) et (6) sont les seules à considérer dans un système qui ne contient pas de fer. Celles-ci conduisent aux expressions (7) et (8) pour la vitesse de polymérisation (R_p) et le degré moyen de polymérisation $\overline{DP}$:

$$R_p = k_p\,[m_1]\,(I\,(G_H + G_{OH} + x)/k_t)^{1/2} \qquad (7)$$

$$\overline{DP} = k_p\,[m_1]/(I\,(G_H + G_{OH} + x)\,k_t)^{1/2} \qquad (8)$$

qui, si l'on excepte la relation quelque peu imprécise qui existe entre $[\eta sp/c]$ et l'intensité, sont en excellent accord avec les résultats rapportés au paragraphe a. Un autre point intéressant est l'énergie d'activation globale de 2 kcal qui, d'après l'équation (7), est égale à $E_p - \frac{E_t}{2}$ et qui est de l'ordre de grandeur prévu.

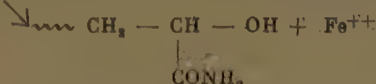
L'augmentation de l'exposant de l'intensité ainsi que la diminution de vitesse observées en présence de sels ferriques indiquent clairement que les chaînes se terminent alors par une réaction de terminaison oxydante qui peut être écrite :

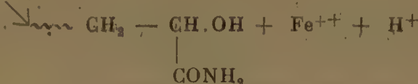


$$\overset{*}{m_j} + Fe(III) \rightarrow P_j + Fe(II) \ \text{vitesse} = k'_t\,Fe(III)\,(\Sigma\,[\overset{*}{m_j}]) \qquad (9)$$

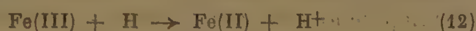
Le mécanisme exact de cette réaction n'est pas connu. D'après d'autres expériences conduites dans

ce laboratoire [4], nous pensons qu'elle est complexe et comprend au moins les deux réactions suivantes, la vitesse de (10) dépassant celle de (11) :



Il faut mentionner que la possibilité pour les ions ferriques de réduire la vitesse d'initiation par oxydation des atomes H [réaction (12)], a été délibérément omise :



étant donné que, aux valeurs de pH et aux concentrations relatives de monomère et d'ions ferriques correspondant à nos expériences, la réaction d'atomes H, soit sous la forme H, soit sous forme d'ions H_2^+, avec l'acrylamide est considérée comme beaucoup plus rapide que la réaction (12). Quand la concentration en sel ferrique est suffisante, la réaction (9) supplante complètement la réaction de terminaison mutuelle et les expressions cinétiques prévues sont :

$$R_p = k_p \frac{[m_1]\ I\ (G_H + G_{OH} + x)}{k'_t\ [Fe(III)]} \qquad (13)$$

$$\overline{DP} = k_p\ [m_1]/k'_t\ [Fe(III)] \qquad (14)$$

L'équation (13) a déjà été vérifiée. La vérification expérimentale de (14) va être prochainement tentée.

Certains avantages découlent de l'examen détaillé d'une polymérisation terminée par l'ion ferrique. Nous avons déjà montré que cet effet n'est pas limité à l'ion ferrique, par exemple l'ion Cu (II) est environ cinq fois plus efficace que Fe (III) ; de plus, un avantage évident d'une telle étude c'est qu'elle permet d'analyser le phénomène général de terminaison oxydante d'une chaîne par des ions métalliques. Une autre utilisation des recherches poursuivies est la détermination de k et α dans l'équation (2) qui donne la viscosité intrinsèque puisque, dans la région où l'équation (14) est aussi applicable, nous pouvons écrire :

$$\log (\eta_{sp}/c) = \log k + \alpha \log \frac{(71\ R_p)}{(Vi)} \qquad (15)$$

où V_i est la vitesse d'initiation des chaînes qui, comme on le verra plus loin peut être mesurée.

Le troisième renseignement qu'il est possible d'obtenir est la vitesse de réduction des ions ferriques qui est aussi égale à la vitesse d'initiation, c'est-à-dire

$$Vi = -\,d[Fe(III)]/dt = k'_t\,[Fe(III)]\,(\Sigma[m_j^*]) = I(G_H + G_{OH} + x) = I\,(G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}) \qquad (16)$$

L'importance de l'étude pour la chimie des rayonnements réside dans l'obtention d'une valeur de $G_H + G_{OH} + x$. On peut voir sur la figure 8 les valeurs de $G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}$ que nous avons mesurées jusqu'ici.

Si l'on considère les résultats correspondant à une intensité de $10^{19,2}$ eV/litre.min., on peut voir que, à une concentration de monomère de 0,50 M pour laquelle, d'après les arguments présentés au paragraphe suivant, non seulement tous les radicaux libres qui donnent lieu au rendement $G_H + G_{OH}$ sont captés par le monomère, mais aussi certains de ceux qui sont responsables de la formation de l'eau oxygénée, les valeurs moyennes de $G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}$ sont comprises entre la valeur de 6,4 ± 0,5 pour une concentration en Fe (III) de $1{,}52.10^{-3}$ M à 7,15 ± 0,3 pour une concentration en Fe (III) de $7{,}6.10^{-3}$ M. La cinétique de polymérisation indique que, pour la plus faible de ces deux concentrations, seule une fraction importante des chaînes est terminée par l'ion ferrique, tandis qu'à la concentration la plus élevée, *toutes* les chaînes amorcées subissent la terminaison par Fe (III).

En reportant la valeur $G_H + G_{OH} + x = 7{,}15$ dans l'équation (13) et en utilisant les vitesses de polymérisation obtenues dans ces conditions, on trouve pour k_p/k'_t une valeur de $6{,}3.10^{-3}$.

La valeur de 7,15 nécessite quelques autres commentaires. Dans le paragraphe suivant, nous montrerons que, pour une concentration en monomère de 0,50 M, le monomère réagit avec les radicaux responsables de l'eau oxygénée « moléculaire » et

empêche ainsi la formation de 0,52 molécules d'eau oxygénée par 100 eV. Si l'on suppose que pour chaque molécule d'eau oxygénée non formée le ou les radicaux « précurseurs » amorcent deux chaînes de polymérisation :

$$x = 2 \times 0{,}52 = 1{,}04$$

Ainsi, la valeur de $G_H + G_{OH}$ à pH 1,13 est de 6,1, ce qui est en excellent accord avec les valeurs de 5,99 à pH 0,32 et 6,03 à pH 2,10 obtenues par HART ([6]) avec les rayons γ du Co^{60}.

Pour une intensité vingt fois plus faible, la valeur de $G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}$ est de 7,7 ± 0,5. Si cette augmentation se vérifiait (pour l'instant, elle est seulement dans la limite des erreurs expérimentales) plusieurs questions intéressantes se poseraient. Par opposition avec cette augmentation incertaine, on observe une augmentation indubitable à des concentrations en monomère plus faibles, pour lesquelles aucun des « précurseurs » de H_2O_2 n'amorce la polymérisation, et où seule une fraction des atomes H et des radicaux OH qui ne sont pas des précurseurs de produits moléculaires, est utilisée à l'amorçage des chaînes. On peut s'attendre à ce que la valeur de cette fraction diminue quand l'intensité augmente si, comme cela peut être le cas dans les conditions d'utilisation partielle de x [voir équation (4 *a*)], la concentration en x est proportionnelle à I^n avec $n < 1$. Cependant, la diminution du rendement en oxydation dans des solutions dégazées de sulfate ferreux se produit pour des concentrations en ions ferreux notablement plus faibles que la concentration d'acrylamide à laquelle ce soluté cesse de capter tous les radicaux x, en dépit du fait que les radicaux oxhydrile réagissent avec l'acrylamide plus rapidement qu'avec l'ion ferreux. Ces faits peuvent être conciliés en supposant que l'acrylamide réagit avec H_2^+ beaucoup moins rapidement que les ions Fe^{++} et que H_2^+ ne réagit *pas* rapidement avec H_2O_2 en détruisant celle-ci et formant un OH qui serait sûrement capté par l'acrylamide. En bref, les réactions (17) et (18) sont inefficaces :



$$H_2^+ + CH_2 = CH.CONH_2 \rightarrow H^+ + CH_3 - CH(CONH_2) \quad (17)$$



$$H_2^+ + H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + OH \quad (18)$$

Il est aussi possible que l'acrylamide réagisse avec les atomes H plus lentement qu'avec les radicaux OH.

En 1954, VERMEIL et COTTIN ont trouvé que le cyclohexane, le butanol-*n* et le cyclohexanol sensibilisaient la réduction complète par les rayons γ du H Co du fer ferrique en solution dégazée. D'après la seule courbe linéaire reliant le rendement à la dose qu'ils ont obtenue, on peut calculer $G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)} = 6{,}5$ pour le système butanol-*n*. Les auteurs expriment l'opinion que la réduction s'effectue par des atomes d'hydrogène [équation (12)] et par des radicaux (R) formés par la réaction (19) :



$$HO + RH \rightarrow H_2O + R \quad (19)$$



$$Fe(III) + R + H_2O \rightarrow Fe(II) + ROH + H^+ \quad (20)$$

Si ces réactions étaient les seules à intervenir, on devrait s'attendre pour le rendement de la réduction à une valeur de 6 et la valeur observée suggère que RH, qui représente dans le cas présent le butanol-*n* réagit rapidment avec les précurseurs du rendement moléculaire. Si c'est effectivement le cas, on arrive à l'étonnante conclusion que les radicaux OH peuvent arracher des atomes H du butanol-*n* presque aussi efficacement qu'ils se fixent sur la double liaison de l'acrylamide. En fait, ceci est le cas. Au cours des recherches entreprises pour déterminer la réactivité d'un grand nombre de solutés avec les radicaux oxhydrile, nous avons trouvé qu'à 20° C, dans une solution 0,2 en acide perchlorique, le butanol-*n* réagit avec les radicaux OH seulement de vingt pour cent plus lentement que l'acrylamide. La raison de ce résultat sera discutée ailleurs.

L'étroite concordance qui existe entre x et le double de la diminution du rendement moléculaire en eau oxygénée suggère, soit que l'acrylamide est incapable de réagir avec les précurseurs de l'hydrogène moléculaire (supposés être H ou H_2^+), ce qui est improbable, soit que l'hydrogène moléculaire n'a pas de précurseurs de type radicalaire. L'examen de ces questions se poursuit par la détermination des rendements moléculaires d'hydrogène dans ce système.

Dans le paragraphe *c* des résultats, nous avons montré que l'eau oxygénée produite *in situ* n'affecte ni la vitesse de polymérisation ni la longueur de chaîne moyenne du polymère résultant. De plus, la concentration en eau oxygénée demeure inchangée au cours de la réaction de polymérisation. Il s'ensuit que toute eau oxygénée formée au cours de la réaction doit être de l'eau oxygénée « moléculaire » et que sa concentration sera déterminée seulement par la vitesse de sa formation radiochimique, la vitesse de sa destruction dans la réaction inverse :

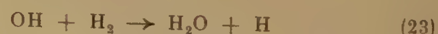


$$H_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O \quad (21)$$

et l'influence de l'acrylamide sur ces deux processus, or la réaction inverse peut être induite — comme on l'a déjà fréquemment souligné — soit par les atomes H soit par les radicaux OH suivant la facilité avec laquelle se produisent les réactions (22) et (23) :



$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH \quad (22)$$



$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \quad (23)$$

Contrairement à l'opinion antérieure de DAINTON [10], nous avons maintenant trouvé [7] que la réaction (23) est très rapide et qu'elle possède une constante de vitesse à 20° C égale à 0,22 fois la constante de vitesse de l'oxydation des ions ferreux par les radicaux OH. La suppression de la réaction inverse qui aboutit à la formation de H_2O_2 avec une vitesse constante et non pas à une concentration stationnaire, nécessite donc la présence d'un soluté très réactif à la fois vis-à-vis de H et de OH. L'acrylamide est un tel soluté et il n'est donc pas surprenant quand la concentration en acrylamide croît à partir de zéro : *a*) que la valeur de G pour la formation d'eau oxygénée augmente (voir fig. 6) ; *b*) que la concentration à l'état stationnaire augmente progressivement jusqu'à ce que cet état stationnaire disparaisse (voir fig. 5) et que l'on obtienne une relation linéaire entre le rendement et la dose.

Il faut noter aussi que si l'acrylamide ne réagissait pas avec les atomes d'hydrogène, la réaction (22) aurait lieu et H_2O_2 serait décomposée sans qu'il y ait destruction de l'hydrogène moléculaire. A partir des valeurs de la concentration en acrylamide pour lesquelles $G_{H_2O_2}$ commence à diminuer avec la dilution (10^{-3} M), et du fait précédemment démontré que l'utilisation incomplète de H_2^+ par l'acrylamide dans la réaction (17) devient mesurable à 10^{-2} M, nous pouvons conclure que ce soluté réagit au moins dix fois plus rapidement avec H qu'avec H_2^+.

La valeur maximum obtenue pour $G^M{}_{H_2O_2}$ est comprise entre 0,75 et 0,85 et est environ deux fois plus grande que celle obtenue par HART [6] en solution neutre. L'origine de cette différence n'est pas encore claire surtout depuis qu'HOCHANADEL et GHORMLEY ont obtenu une valeur de 0,76 en solution neutre. Pour des concentrations en acrylamide supérieures à $10^{-2,5}$ M, le rendement moléculaire en peroxyde décroît très rapidement et puisque la réaction inverse a été éliminée, et que les radicaux de polyacrylamide ne réagissent pas avec H_2O_2, cette diminution ne peut être attribuée qu'à une interférence de l'acrylamide dans la production de H_2O_2.

Plusieurs mécanismes peuvent être proposés, mais il serait vain de les discuter avant de savoir si une semblable diminution se produit pour la valeur de $G^M{}_{H_2}$. Pour l'instant, nous considérons que les valeurs $G_{Fe(III) \rightarrow Fe(II)}$ rendent improbable une diminution du rendement en hydrogène moléculaire. Si une telle diminution n'est pas observée, nous serions enclins à penser que la réaction (24) :



$$H_2O^* \rightarrow H_2 + O \qquad (24)$$

est responsable de la formation de l'hydrogène moléculaire, l'atome d'oxygène contribuant à la formation de peroxyde moléculaire suivant la réaction (25), mais n'en étant pas seul responsable puisque $G^M_{H_2} < G^M_{H_2O_2}$. Nous pensions que cette dernière réaction se produirait dans une « cage » de molécules d'eau et nous avons pu montrer récemment par photochimie [21] que c'est un processus très efficace :



$$O + H_2O \rightarrow H_2O_2 \qquad (25)$$

Quand l'acrylamide constitue une partie de cette « cage » d'eau, elle pourrait interférer dans le processus par la réaction (26) :



$$O + H_2O + m_1 \rightarrow HOm_1^* + HO \qquad (26)$$

le radical oxhydrile pouvant réagir par la suite sur une autre molécule de monomère. L'origine et la nature des entités excitées H_2O^* sont sujettes à réflexion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Par exemple DAINTON F. S. et SUTTON H. C. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 1011.
(2) ALLEN A. O., HOCHANADEL C. J., GHORMLEY J. A. et DAVIS T. W. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 575.
(3) SCHOLTAN W. — *Makromolekulare Chemie* 1954, **14**, 169.
(4) DAINTON F. S. et TORDOFF M. — A paraître.
(5) DAINTON F. S. et SEAMAN P. H. — A paraître.
(6) HART E. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4198.
(7) DAINTON F. S. et HARDWICK T. J. — A paraître.
(8) VERMEIL C. et COTTIN M. — *J. Chim. Physique*, 1954, **51**, 24.
(9) ALLEN A. O. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 479.
(10) DAINTON F. S. — *Disc. Faraday Soc.*, 1953, **12**, 246.
(11) GHORMLEY J. A. et HOCHANADEL C. J. — *J. Amer. Chem Soc.*, 1954, **76**, 3351.
(12) TAUBE H. — Communication privée.

DISCUSSION DES COMMUNICATIONS

de COTTIN et al. et COLLINSON et al.

M. Donaldson. — A Edimbourg, nous avons étudié l'effet des particules α du Po sur le système Cu^{++}/Fe^{+++}. Pour des concentrations 10^{-2} M $FeSO_4$, 10^{-3} M $CuSO_4$ et 10^{-2} N en H_2SO_4, $G_{Fe^{+++}}$ est de 2,1.

Cette valeur est considérablement plus basse que l'on ne pourrait s'y attendre sur les bases du mécanisme proposé pour ce système. En augmentant la concentration en $FeSO_4$ à 5.10^{-3} M puis 10^{-2} M sans changer les concentrations en H_2SO_4 (ni en $CuSO_4$), $G_{Fe^{+++}}$ atteint respectivement les valeurs 2,6, 2,7 et 2,9. Toutes ces valeurs concernent des solutions non dégazées. Cette augmentation n'est pas due à une compétition entre Cu^{++} et Fe^{++} pour HO_2 et peut être aisément expliquée si la réaction $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ a lieu de façon importante dans les régions proches des trajectoires quand l'eau est irradiée par les particules α. Quand on ajoute des ions Fe^{++}, ils entrent en compétition avec H_2O_2 pour les radicaux OH dans la réaction ci-dessus.

Sur ces bases donc, si cette réaction a lieu, elle dépend de la concentration du soluté et probablement également de la réactivité des molécules dissoutes avec le radical hydroxyle. Je voudrais suggérer qu'une partie au moins des variations observées

pour $G_{H_2O_2}$ quand on irradie des solutions aqueuses de substances variées avec des particules α, peut être attribuée à l'importance relative de la réaction entre H_2O_2 + OH ainsi que des réactions consécutives utilisant HO_2 ainsi produit.

M. Lefort. — En réponse au Docteur DONALDSON, je voudrais indiquer que nous avons également irradié avec les rayons α, mais en l'absence d'air, une solution de sulfate ferreux et de sulfate cuivrique. Nous avons trouvé $G_{H_2} = 1{,}6$, $G_{O_2} = 0{,}25$ et $G_{Fe^{++}} = 2{,}1$ en accord avec ses résultats. A ce propos, je suis également convaincu que la réaction $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ a lieu dans les domaines où la densité en radicaux OH et en H_2O_2 est très grande. Il est nécessaire cependant d'insister sur le fait que dans ces conditions, $G_{H_2O_2}$ doit nécessairement être inférieur à G_{H_2} (contrairement à la réaction E d'ALLEN) puisque $G_{H_2O_2} + 2\,G_{OH} = G_{H_2} = \text{const} = 1{,}6$. Il semble donc que pour l'eau pure dans chaque volume réactionnel s'établit un équilibre entre $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ et $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$, conduisant à une certaine concentration locale en H_2O_2. Au fur et à mesure que les trajectoires se multiplient dans le temps et dans l'espace, les quantités d'H_2O_2 ainsi produites s'accumulent, de sorte que l'on n'observe pas d'état stationnaire à l'échelle du volume total de la solution.

En raison de la réduction des ions ferriques par les chaînes croissantes de polymère, dont le Professeur DAINTON a montré le phénomène dans ses expériences en milieu perchlorique à pH 1 sur des solutions d'acrylamide, on pouvait se demander si nos résultats sur la mesure de l'oxydation du sulfate ferreux en présence d'acrylonitrile sont correctement interprétés. Il faut noter tout d'abord que les expériences ont été faites en *milieu* H_2SO_4 0,8 *N*. Nous avons vérifié de plusieurs façons que les ions ferriques susceptibles d'être produits n'étaient pas réduits ensuite par les chaînes de polymère.

a) Dans une solution contenant 2.10^{-3} M de Fe^{+++} et 0,75 M d'acrylonitrile, soumise au rayonnement γ ou α, le sulfate ferrique n'est pas réduit bien que la polymérisation ait lieu. D'autre part, en faisant varier la concentration en Fe^{+++} dans une solution contenant initialement Fe^{++} et l'acrylonitrile, le rendement d'oxydation du fer reste constant et égal à G = 0,18.

b) Les expériences de BAXENDALE, EVANS et PARK, utilisant la réaction de FENTON pour initier la polymérisation ont été reprises. Toujours en milieu sulfurique, le taux de décomposition de H_2O_2 est égal au taux de production de Fe^{+++} et *il ne reste plus de* Fe^{++} *dans la solution* à la fin de la réaction. Nous avons ainsi vérifié d'ailleurs que pour les deux réactions :



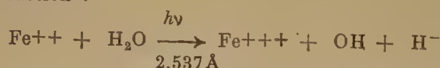
$$Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^- \qquad (k_1)$$



et : $$CH_2 = CH - CN + OH \rightarrow \text{polymère} \qquad (k_2)$$

le rapport k_1/k_2 est d'environ 0,05.

c) Des expériences photochimiques faites avec M. DOUZOU sur la réaction :



$$Fe^{++} + H_2O \xrightarrow[2.537\,\text{Å}]{h\nu} Fe^{+++} + OH + H^-$$

nous ont montré que l'acrylonitrile capte efficacement tous les atomes H. La réduction des ions Fe^{+++} par les chaînes de polymère devrait abaisser le rendement de l'oxydation. Or, nous avons pu montrer que, à pH 0, seule la réaction photochimique inverse $Fe^{+++}OH^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{++} + OH$ limite l'oxydation du sulfate ferreux, et que la courbe obtenue est identique en présence d'*un agent complexant des ions ferriques comme le fluorure*.

d) Si au cours de nos expériences les ions ferreux sont oxydés par H_2^+, comme le suggèrent plusieurs auteurs, et qu'ensuite les ions ferriques ainsi formés sont réduits par les chaînes de polymère, on devrait observer un excès d'hydrogène que nous n'avons pas trouvé. En effet, les deux réactions :



$$H_2^+ + Fe^{++} \rightarrow H_2 + Fe^{+++}$$



$$Fe^{+++} + m^{\cdot} \rightarrow Fe^{++} + m^+$$

annulent bien le fer^{III}, mais n'affectent pas H_2.

Ces différentes raisons nous font penser que *dans les conditions de pH que nous avons utilisées*, la réduction de Fe^{III} n'intervient pas dans nos résultats.

A la suite de la lecture de la communication du Professeur DAINTON, nous avons mesuré, avec COTTIN, le rendement en hydrogène d'une solution d'acrylamide 0,5 M irradiée avec les rayons γ du cobalt à 10^{18} eV/cm³. La détection de tout l'hydrogène nécessite des précautions un peu spéciales étant donné la viscosité très grande de la solution. Nous avons trouvé $G_{H_2} = 0{,}56$ là où $G_{H_2O_2} = 0{,}2$ (en prenant 15,5 pour l'oxydation du sulfate ferreux), ce qui confirme l'opinion que $G_{H_2O_2}$ varie plus facilement que G_{H_2}.

Formation de H_2O_2 *en présence d'acrylonitrile. Influence de la concentration.* — Avec les *rayons α du polonium* et l'acrylonitrile, j'ai pu obtenir la moitié droite de la courbe du Professeur DAINTON pour $G_{H_2O_2}$ en fonction de la concentration. Le tableau suivant illustre des résultats :

C en acrylonitrile	$G_{H_2O_2}$	G_{H_2}
10^{-4} M	0,9	1,8
10^{-3} M	1,2	1,75
10^{-2} M	1,0	1,8
10^{-1} M	0,6	1,7
0,75 M	0,35	1,6

Il me semble enfin nécessaire de préciser actuellement quelques considérations sur la façon dont se produisent les réactions primaires de radiolyse de l'eau. En raison des variations observées principalement dans le rendement en eau oxygénée; il semblerait assez tentant d'admettre qu'en plus du « fond continu » de la solution où se trouvent, en concentration à peu près stationnaire, radicaux OH et atomes H, *la neutralisation des ions produits initialement en grappes*, conduisent à $H_2 + 2\,OH$, selon l'un des processus mentionnés dans notre mémoire (V ou VI) ; on peut ensuite distinguer trois principaux cas.

a) *La concentration et l'efficacité de capteurs radicaux introduits dans la solution sont faibles.* — Les réactions $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ et $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ et $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$ ont lieu à la fois au cours de l'expansion du volume initial de la grappe et dans toute la solution. On ne peut guère observer que de faibles quantités d'hydrogène qui se sont échappées.

b) *La concentration et l'efficacité des capteurs de radicaux sont satisfaisantes.* — Au cours de l'expansion du volume initial, les radicaux OH se combinent en H_2O_2 et diffusent de sorte que la concentration ira en décroissant fortement à partir du volume occupé initialement par la grappe d'ions. L'action du corps dissous deviendra importante à des distances de la grappe initiale d'autant plus grande qu'elle sera moins efficace. On peut ainsi définir un second volume (dit volume d'expansion) à l'intérieur duquel la réaction OH + OH sera prépondérante devant OH + S, si S est le soluté. On peut même supposer que des radicaux OH provenant d'ions isolés s'ajouteront aux premiers si le volume est assez grand. Auquel cas le rendement en eau oxygénée peut dépasser le rendement en hydrogène.

Il faudrait même alors s'attendre dans ce dernier cas à une baisse de G_{H_2} parce que la réaction $H_2 + OH$ interviendrait probablement déjà à l'intérieur du volume « d'expansion ».

c) *Concentration et efficacité particulièrement grandes.* — Tous les radicaux OH seront alors susceptibles d'être captés dès *leur formation* dans la grappe initiale et il en résultera une valeur de H_2O_2 faible ou nulle. En principe, H_2 devrait rester constant, sauf si le soluté capte déjà par exemple l'électron solvaté et empêche ainsi la réaction de la neutralisation qui conduirait normalement à H_2.

d) *En ce qui concerne les rayons* α, la concentration en radicaux libres dans le fond « continu » compris entre les trajectoires est très faible. Donc même si aucun capteur efficace n'est présent, l'hydrogène diffusé à partir des régions de grande densité est peu attaqué. Les radicaux OH très fortement concentrés conduisent aux deux réactions :



$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$



$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$

Et ce n'est que dans la mesure où la concentration en corps dissous devient du même ordre que la *concentration locale en radicaux OH* qu'une compétition importante devient possible et diminue $G_{H_2O_2}$ notablement.

M. Dainton. — Contrairement au Docteur Lefort, je ne pense pas que les radicaux de polyacrylonitrile ne réduisent pas les ions ferriques. Voici les raisons que l'on peut invoquer en faveur de cette opinion.

1. Le travail d'Evans et Al, qu'il cite, n'est pas digne d'une entière confiance. Nous avons répété une partie de ce travail en utilisant la dilatométrie et nous avons trouvé que certains des rapports de réactivité étaient très erronés.

2. On peut démontrer très rapidement la réduction des ions ferriques ; M. Seaman a mesuré la disparition de Fe^{++} de mélanges équimoléculaires de Fe^{++} et H_2O_2 en présence d'acrylonitrile en solution aqueuse désaérées. Plusieurs heures après le temps au bout duquel on est en droit de penser que toute l'eau oxygénée a été consommée et a, en fait, réellement disparu, on peut mesurer encore environ 10 % de la concentration initiale en ions Fe^{++}.

3. Si des ions F^- sont présents initialement de façon à capter les ions Fe^{+++} formés, (*a*) on ne peut plus mettre en évidence Fe^{++} après l'expérience précédente et la décélération et la limitation de la polymérisation qui représentent les caractères spécifiques de la réaction dans les conditions 2, sont diminuées de façon très importante.

L'explication que l'on peut trouver à cette apparente contradiction peut apparaître dans nos observations relatives à la photopolymérisation d'acrylamide initiée par $Fe^{+++} OH^-$ à 3.130 A, étudiée par M. Tordoff ; la vitesse de la réaction de terminaison dépend du pH et, comme nous l'avons signalé dans notre communication, la constante de vitesse de la réaction (10) est probablement supérieure à celle de la réaction (11) Si, comme on peut s'y attendre, l'acrylonitrile représente un cas analogue la réduction des ions Fe^{+++} par les radicaux de polyacrylonitrile sera moins importante dans un milieu très acide comme celui utilisé par la Docteur Lefort.

Par contre, je suis d'accord avec les auteurs qu'il est généralement plus facile de diminuer $G^M_{H_2O_2}$ que $G^M_{H_2}$ et j'ajouterai qu'il est également possible de changer ces deux rendements, même avec le rayonnement de particules lourdes, en utilisant certains solutés. Ceci ressortira de notre article et apparaît aussi dans le travail de Garrison (UCRL 2631). Le dernier auteur a trouvé que de 0,05 à 1,0 M en acide acétique, les G_{H_2} et $G_{H_2O_2}$ augmentent, mais qu'à des concentrations plus élevées diminuent, $G_{H_2O_2}$ devenant égal à 0 dans l'acide 15 M.

Je suis d'accord également que le rendement en hydrogène de la réduction de l'eau photosensibilisée par Fe^{++} est supprimé par la présence d'acrylonitrile. Il y a quelques années, le Docteur James montra qu'un grand nombre de composés vinyliques solubles dans l'eau avaient cette même propriété (voir par exemple Dainton et James, *J. Chim. Phys.*, 1951). Cependant, il est important de savoir de façon certaine si des radicaux d'un polymère peuvent réduire Fe^{+++} avant d'utiliser cette information en même temps que d'autres données pour tirer des conclusions du type de celles que l'on trouve en haut de la page 9 de l'article des Docteurs Lefort et Cottin. Cette réduction peut avoir lieu et dans ma réponse aux commentaires que le Docteur Lefort a fait de mon article, j'ai donné les preuves de ce fait.

Le rendement en hydrogène pour des solutions d'acide sulfurique congelées m'intéressent beaucoup du fait que leurs valeurs pour les rayons α est de beaucoup supérieure à celle que Livingston, Taylor et Zelder ont donnée pour les rayons γ. Les auteurs ont-ils d'autres résultats concernant ces systèmes?

M. Alexander. (communication Dainton) — Il est possible que la diminution de H_2O_2 « moléculaire » pour de fortes concentrations en acrylamide ne soit pas entièrement due au fait que l'acrylamide entre en compétition pour les précurseurs de H_2O_2 moléculaire mais plutôt que l'eau oxygénée formée se combine avec le polyacrylamide. Nous avons trouvé que le polyacrylamide produit en irradiant du polyacrylamide aqueux en absence d'oxygène contient des quantités appréciables de peroxyde lié. La plus importante fraction de cette fonction peroxyde n'est pas fixée en bout de chaîne, mais est distribuée au hasard le long des chaînes. Avec le Docteur Fox, nous avons de bonnes raisons de considérer que c'est la fixation de HO_2 sur une partie activée de la macromolécule qui est responsable de ce fait.

M. Dainton. — En réponse aux deux points soulevés par le Docteur Alexander, je voudrais faire les remarques suivantes.

1. Nous avons utilisé pour les vitesses les valeurs obtenues pour la partie initiale de la réaction, représentant généralement moins de 5 % de conversion, étape pendant laquelle la vitesse est constante, comme on peut le voir figure 1. Je suis d'accord sur les dangers qu'il y a de déduire quoi que ce soit pour la vitesse de polymérisation des étapes ultérieures de la réaction.

2. Nous nous sommes contentés de penser que les seuls peroxydes présents étaient l'eau oxygénée puisque nous considérons de plus comme très peu probable que dans nos conditions expérimentales il puisse se former un peroxyde organique quelconque. Le test au titane, généralement considéré comme spécifique de l'eau oxygénée, a donné des résultats en accord avec la méthode iodométrique. Mais, dans cet intervalle de concentration, la méthode au titane n'est pas aussi sensible qu'on pourrait le souhaiter. Peut-être M Naughton qui est présent ici, pourrait nous donner des précisions sur cet accord.

M. MacNaughton. — L'eau oxygénée a été déterminée à la fois par la méthode au titane et par iodométrie ; quoi que les quantités de H_2O_2 étaient insuffisantes pour que le dosage au titane soit précis, les résultats étaient en très bon accord avec la méthode iodométrique en considérant des erreurs expérimentales d'environ 10 %. On a trouvé également qu'en ajoutant H_2O_2 jusqu'à $3 \cdot 10^{-3}$ M, on ne modifiait ni la vitesse de polymérisation ni la viscosité intrinsèque du polyacrylamide formé. Il est ainsi peu vraisemblable que H_2O_2 réagisse d'une façon quelconque avec les radicaux du polymère.

M. Chapiro. — 1. Je voudrais faire deux remarques au sujet de l'intervention du Docteur Alexander. Tout d'abord les peroxydes qui existent dans les polymères préparés en absence d'air sont probablement dus au fait qu'à la fin de la réaction,

certaines chaînes croissantes restent enfermées dans la masse du polymère. Lorsque l'on met ce polymère en présence d'air ces chaînes actives (macroradicaux) réagissent avec l'oxygène pour former des peroyxdes. Par contre, il est très difficile d'imaginer une réaction chimique qui donnerait des peroxydes par interaction de l'eau oxygénée avec une macromolécule inerte comme l'a suggéré le Docteur ALEXANDER.

D'autre part, en ce qui concerne la dégradation radiochimique des polymères en solution, je ne crois pas que cette réaction puisse se produire dans une solution contenant un monomère polymérisable. En effet, la rupture d'une chaîne de polymère doit donner deux fragments radicalaires qui amorceront chacun une chaîne de polymérisation de telle sorte qu'il n'y aura aucune perturbation du bilan radicalaire total.

2. Contribution à l'article de DAINTON. — La polymérisation radiochimique de l'acrylamide en solution aqueuse a été étudiée jusqu'à présent par COLLINSON, DAINTON et MACNAUGHTON, par SCHULZ et collaborateurs (R. SCHULZ, G. RENNER, A. HENGLEIN et W. HERR, *Makromol. Chem.*, 1954, **12**, 20) et par J. SEBBAN et E. MIGIRDICYAN (résultats non publiés) dans notre laboratoire. Si l'on compare les résultats de ces trois groupes de chercheurs en portant par exemple sur un graphique le degré de conversion par heure pour une intensité donnée en fonction de la concentration du monomère, on obtient trois courbes d'allure très différente et qu'il est impossible de raccorder les unes aux autres. D'autre part, l'ordre de la réaction par rapport au monomère est de 1 (DAINTON et coll.), 1,33 (SCHULZ et coll.) ou absolument indéfini (nos résultats) et l'exposant de l'intensité varie de 0,5 (DAINTON et coll.) à 0,62 (SCHULZ et coll.) (*) et à 0,65 (nos résultats). Je pense par ailleurs qu'en dehors de cette irréproductibilité d'un groupe de chercheurs à l'autre, le système acrylamide-eau se caractérise par une complexité assez grande. En effet, l'eau est un très mauvais solvant du polymère (cf. discussion de la communication de G. OSTER et H. MARK, *Congrès IUPAC*, Milan 1954, sous presse) et la post-polymérisation observée par DAINTON et COLLINSON et par nous-mêmes indique que la cinétique de la réaction est fortement perturbée.

D'autre part, en ce qui concerne la terminaison des chaînes croissantes pour l'ion Fe+++, je crois que l'on peut affirmer d'après les résultats de DAINTON et collaborateurs que cette réaction n'est pas très efficace. En effet, si la réaction :



$$m_n^* + Fe^{+++} \rightarrow P + Fe^{++} \qquad (1)$$

proposée par les auteurs était très rapide, elle devrait se produire dès les plus petites valeurs de n, c'est-à-dire que l'on ne devrait pas observer la formation de polymère, mais seulement des produits de très bas poids moléculaires contenant 1, 2 ou 3 restes de monomère. Etant donné que les auteurs obtiennent du polymère même dans le domaine de concentration d'ions Fe+++ où ils observent une cinétique en $I^{1,0}$, il est évident que la réaction de terminaison « normale » :



$$m_m^* + m_m^* \quad P \qquad (2)$$

ne peut pas être totalement négligée. En effet, cette réaction a une probabilité non nulle et cette probabilité croît rapidement avec n de sorte que les réactions (1) et (2) sont toujours en compétitions et que la réaction (2) ne devient nulle que si la concentration des ions Fe+++ est infinie, c'est-à-dire que la masse moléculaire du produit formé est nulle (voir schéma cinétique proposé par les auteurs).

Il résulte de ce qui précède que le rendement raciochimique $G_{(H + OH + X)}$ déduit de la réduction des ions Fe^{3+} ne peut représenter qu'une valeur minimum, une partie des chaînes se terminant sans formation de Fe^{2+}.

(*) Ces auteurs déclarent dans leur article que l'exposant est 1/2, mais si l'on reporte leurs résultats sur un graphique bi-logarithmique, on trouve une loi en $I^{0,62}$.

M. Dainton. — Les remarques du Docteur CHAPIRO sur la polymérisation de l'acrylamide sont intéressantes. Voici résumées les raisons qui me permettent de croire à la validité de nos résultats :

1. le caractère non accéléré de la partie initiale de la réaction;

2. le post-effet est négligeable dans l'intervalle de concentration utilisé dans nos expériences. La vitesse de la réaction prolongée n'était que de 1 à 2 % de celle observée pendant l'irradiation ;

3. la vitesse obtenue dans nos expériences est plus grande que celles données par CHAPIRO et par HENGLEIN ; on peut d'ailleurs critiquer la méthode employée par ce dernier auteur pour suivre la marche de la réaction, comme nous le savons à la suite d'expériences que nous avons entreprises pour déterminer le rapport poids/contraction ;

4. nous avons trouvé cette même valeur de 1 pour l'exposant du monomère dans les réactions de photo-sensibilisation par H_2O_2 ou Fe+++ OH— avec des terminaisons soit exclusivement mutuelles, soit exclusivement linéaires ou formées d'un mélange des deux. A des concentrations inférieures à environ 8.10^{-2} M, selon l'intensité, l'exposant augmente comme l'intensité diminue, ce qui serait dû, selon nous, à une capture incomplète des radicaux initiateurs (probablement les atomes H) ;

5. l'exposant qui affecte l'intensité, en absence de Fe+++ et l'effet de ce dernier sur le même exposant, les valeurs de $G_{Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}}$, sont autant d'arguments en faveur du mécanisme que nous présentons et rendent très peu probables qu'aucun « retardateur » soit présent dans nos expériences.

A l'encontre de cette situation, les vitesses inférieures et l'exposant pour l'intensité plus grand que 0,5, que CHAPIRO a obtenus sont clairement en faveur de la participation d'un agent de terminaison. Les faibles vitesses et l'exposant élevé pour le monomère trouvés par HENGLEIN peuvent être expliqués par le jeu d'une compétition pour les radicaux initiateurs.

M. Scholes. — Les résultats rapportés par le Professeur DAINTON sont très intressants, en particulier ceux qui montrent les variations des rendements en H_2O_2 en fonction de la concentration du soluté. Nous avons observé un fait semblable dans l'irradiation de solutions aqueuses de β glycéro-phosphate. Les expériences effectuées par M. TAYLOR dans notre laboratoire étaient poursuivies en solutions oxygénées à pH 8 pour des concentrations de soluté de 10^{-4} à 10^{-1} M, le rendement en H_2O_2 diminuait de 2,5 à 2,0. En milieu acide d'autre part, la chute de rendement en H_2O_2 n'a lieu qu'à partir d'une concentration 10^{-2} M du soluté et diminue alors de G = 3 à G = 2,5 pour 10^{-1} M. Nous aussi avons eu l'idée que ce fait est dû à l'intervention du soluté dans les réactions entre les radicaux OH ou leurs précurseurs. Ce phénomène cependant n'est pas général, et l'on doit naturellement accumuler beaucoup d'autres résultats avant que l'on puisse dire quelque chose de définitif sur ce sujet.

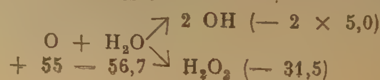
M. Haïssinsky. — Je vois difficilement quel pourrait être le mécanisme précis de la réaction :



$$O + H_2O + m_1 \rightarrow OHm_1 + OH$$

Une rencontre O + H_2O conduisant à H_2O_2 est beaucoup plus probable énergétiquement (*).

(*) Communiqué par écrit : les valeurs de F données par LATIMER sont les suivantes :



$$O + H_2O \nearrow 2\ OH\ (-\ 2 \times 5{,}0) \qquad + 55 - 56{,}7 \searrow H_2O_2\ (-\ 31{,}5)$$

Ne serait-il pas plus simple d'écrire au lieu de (24) :



$$H_2O^* + H_2O \rightarrow H_2 + 2\ OH$$

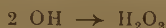
D'autre part, je voudrais demander au Professeur DAINTON si l'intervention du radical-ion H_2^+ qu'il envisage résulte de ses propres expériences ou d'hypothèses faites antérieurement ?

M. Dainton. — Nous n'avons aucune raison pariticulière de supposer que les atomes d'oxygène puissent être les précurseurs de H_2O_2 « moléculaire ». Ceci est en fait une autre suggestion pour rendre compte de la constance des rendements G_{H_2} et de la facilité relative avec laquelle « $G^M{}_{H_2O_2}$ » peut être diminuée par la présence de solutés variés. Et naturellement, nous savons que la réaction :



$$O + H_2O \rightarrow H_2O_2$$

peut se produire tandis que la réaction :



$$2\ OH \rightarrow H_2O_2$$

demeure incertaine.

En ce qui concerne la réaction (26) :



$$O + H_2O + m_1 \rightarrow OH + HOm_1^* \qquad (26)$$

je dirai qu'elle est certainement possible et probablement assez voisine de la thermoneutralité.

M. Weiss. — J'ai affirmé à plusieurs reprises qu'il n'y a pas de preuves expérimentales à l'appui de l'hypothèse de la recombinaison des radicaux OH pour donner H_2O_2. Au contraire, les données actuellement disponibles suggèrent que cette réaction conduit à la formation d'oxygène atomique selon :



$$2\ OH \rightarrow H_2O + O$$

Ce dernier peut se recombiner pour donner de l'oxygène moléculaire :



$$2\ O \rightarrow O_2$$

ou peut conduire à la formation de H_2O_2 selon :



$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2$$

J'aimerais beaucoup savoir si DAINTON est lui aussi arrivé à une conclusion analogue.

Nous avons également considéré la formation de H_2O_2 à partir de radicaux OH par l'ion H_2O^+ selon :



$$H_2O^+ + OH \rightarrow H_3O_2^+$$



$$H_3O_2^+ \leftrightarrows H_2O_2 + H^+$$

Mais ceci, naturellement, ne pourrait tenir que si quelqu'un trouve une dépendance convenable de la concentration en ion hydrogène, qui soit caractéristique de ce mécanisme.

Mme Vermeil (communication écrite). — La courbe que nous avons publiée avec M. COTTIN dans l'article auquel se réfère le Professeur DAINTON permet de calculer un rendement de réduction des ions Fe^{+++} en présence de butanol $G_{Fe^{++}} = 7$ (pour $G_{Fe^{+++}} = 20$), ce qui donne 5,5 pour $G_{Fe^{+++}} = 15,6$. Un rendement de 6,5 ne pourrait être déduit de nos expériences que pour le cyclohexanol et des temps d'irradiation très courts. Nous n'avons pas voulu nous-même attribuer de signification à ces valeurs, considérant ces résultats comme préliminaires. Le travail est actuellement en cours au laboratoire pour préciser ce rendement et rechercher si, en faisant varier les conditions expérimentales, il tend vers une limite lorsque l'on peut estimer que toutes les réactions de compétition sont éliminées. Il nous semble donc, dans l'état actuel de la question, incertain de tirer des conclusions de ce travail encore inachevé.

FORMATION D'EAU OXYGÉNÉE PAR ACTION DES RAYONS GAMMA SUR DES SOLUTIONS AQUEUSES



EDWIN J. HART, SHEFFIELD GORDON et DWIGHT A. HUTCHISON
Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois
(Traduit par J. SEBBAN)

Manuscrit reçu le 20-1-54

SOMMAIRE

On étudie la cinétique de la formation de l'eau oxygénée par action des rayons γ sur des solutions aqueuses contenant de l'oxygène enrichi en ^{18}O. Les produits primaires de l'irradiation sont l'eau oxygénée et l'oxygène isotopiquement normaux, et l'eau oxygénée contenant de l'oxygène enrichi en ^{18}O. Le rendement en eau oxygénée normale est indépendant du pH, entre pH = 0,4 et 9,65. Le rendement radiochimique en eau oxygénée enrichie décroît quand le pH croît, et le rendement en oxygène normal s'élève très rapidement pour des pH supérieurs à 8,0. Les résultats sont évalués en fonction des rendements en radicaux libres et en produits moléculaires, en admettant un mécanisme de recombinaison au hasard des radicaux HO_2.

On sait que l'action des radiations ionisantes sur des solutions aqueuses contenant de l'oxygène dissous produit de l'eau oxygénée. Des variables telles que le pH, la concentration en oxygène, l'intensité, le type de rayonnement et la pureté de l'eau influent de façon importante sur les rendements radiochimiques [1-10]. Récemment, SWORSKI [9] a apporté une importante contribution à la compréhension du mécanisme de cette réaction grâce à ses études sur l'influence de l'ion Br^- sur le déroulement de la réaction. Le présent travail effectué avec des solutions contenant de l'oxygène enrichi apporte de nouvelles données sur le mécanisme de la formation de l'eau oxygénée dans des solutions aqueuses irradiées par les rayons γ du ^{60}Co.

Nous avons étudié principalement l'effet du pH. Nous avons étudié en outre l'effet de l'hydrogène et de l'eau oxygénée sur les réactions d'échange isotopique. Enfin, des solutions d'eau enrichie d'oxygène normal ont été utilisées afin de vérifier les résultats obtenus avec des solutions d'eau normale et d'oxygène enrichi.

Partie expérimentale.

De l'eau tridistillée normale ou enrichie en ^{18}O était purifiée par des distillations successives de solutions alcalines de permanganate de potassium et de solutions acides de bichromate de potassium. Après chaque distillation, les vapeurs circulaient à travers un tube de silice chauffé à 800°. L'oxygène enrichi était obtenu par électrolyse de l'eau de la « Stuart Oxygen Company » contenant 1,4 % de ^{18}O en atomes. (L'oxygène de cette composition isotopique sera désigné dans cet article par O*). Pour éliminer l'hydrogène des gaz, ceux-ci circulaient sur de l'amiante platinée, chauffée à 300° et finalement dans un piège à charbon actif refroidi dans l'azote liquide. L'analyse par spectrométrie de masse montrait qu'aucune impureté, de masse inférieure à 100, n'était présente en quantité supérieure à 0,01 %. L'oxygène enrichi de pureté comparable était obtenu par ébullition à reflux pendant cinq heures d'une solution alcaline de permanganate de potassium dans de l'eau contenant de l'oxygène enrichi, évaporation de l'eau et répétition du processus [11]. Le permanganate de potassium cristallisé, obtenu après deux traitements, était séché et enfin chauffé à 700-800° dans un tube de silice sous vide [12]. L'oxygène libéré était purifié par passage dans un piège à azote liquide.

La solution aqueuse était d'abord dégazée sous le vide d'une pompe à diffusion de mercure, équipée de pièges à gaz carbonique et à azote liquides, puis elle était saturée d'oxygène enrichi à la pression désirée et introduite dans une seringue de 100 cm³ qui servait de cellule d'irradiation. Des précautions convenables étaient prises pour être sûr que tout l'air contenu dans la seringue était éliminé : pour cela, la seringue était rincée à deux reprises avec chaque fois 10 cm³ de solution oxygénée, puis elle était remplie définitivement avec les 100 cm³ de la solution utilisée pour l'irradiation. Les solutions préparées de cette manière ne contenaient pas de phase gazeuse et étaient exposées aux rayons γ du

(*) Travail effectué sous les auspices de la Commission de Energie Atomique.

^{60}Co [13]. Les doses étaient mesurées à l'aide de l'actinomètre à $FeSO_4$ .Nous avons utilisé une valeur de 15,5 Fe^{3+} pour 100 eV pour passer du rendement chimique aux eV/litre.

Après irradiation, les gaz étaient extraits de la solution dans un appareil de VAN SLYKE, et les analyses d'isotopes effectuées dans un spectromètre de masse à focalisation à 60°, récemment décrit par HUTCHISON [15]. On admettait toujours que, en cours d'irradiation, la dilution isotopique de l'oxygène dissous était causée par le remplacement de l'oxygène enrichi dissous par l'oxygène ordinaire de l'eau. L'enrichissement de l'eau par échange, dans tous les cas, s'élevait à moins de 0,002 %, aussi cet enrichissement était-il négligé. La solution irradiée (environ 12 cm³) restant après l'extraction des produits gazeux était traitée par 0,5 cm³ d'une solution dégazée de sulfate cérique 0,05 N dans l'acide sulfurique 4,8 N. L'oxygène libéré dans ces conditions était analysé au spectromètre de masse. Selon CAHILL et TAUBE, cette analyse fournit une indication précise de la composition isotopique de l'eau oxygénée.

Nous avons utilisé l'équation suivante pour calculer la molarité, M_e, de l'oxygène enrichi dans les gaz dissous, molarité obtenue d'après les données de spectrométrie de masse [17] :

$$M_e = \frac{(X_s^{32} - X_n^{32})\, M_o}{(X_e^{32} - X_n^{32})}$$

où $^{32}X_s$ = fraction molaire de $^{16}O\,^{16}O$ dans l'oxygène dissous de l'échantillon ; $^{32}X_n$ = fraction molaire de $^{16}O\,^{16}O$ dans l'oxygène provenant de l'eau normale ; $^{32}X_e$ = fraction molaire de $^{16}O\,^{16}O$ dans l'oxygène enrichi et M_0 = molarité initiale de l'oxygène enrichi dissous dans la solution aqueuse.

Nous avons calculé directement les X à partir des rapports isotopiques $\frac{^{16}O\,^{16}O}{^{16}O\,^{18}O}$ obtenus dans les gaz oxygène analysés par spectrométrie de masse.

Résultats expérimentaux.

Le rendement en eau oxygénée de la réaction du système eau-oxygène, provoquée par des particules légères a fait l'objet de nombreuses recherches [1-10]. L'accord pour le rendement primaire en eau oxygénée est, en général, mauvais, et les courbes en fonction de l'intensité ne sont, en général, pas linéaires [1, 3, 4, 5, 9, 10]. On trouvera quelques valeurs de ce rendement dans le tableau I. La diminution du rendement au cours du temps d'irradiation est due à la réaction des radicaux libres avec l'eau oxygénée. Dans des cellules d'irradiation scellées, on trouve effectivement un palier pour la formation de l'eau oxygénée.

Le rendement initial en eau oxygénée paraît dépendre de la sensibilité des méthodes de détection utilisées. Plus les concentrations en eau oxygénée mesurées sont basses, plus le rendement est élevé. Nous avons mis en évidence que l'eau oxygénée est formée avec des rendements qui sont de l'ordre de grandeur de la somme des rendements en radicaux libres et en produits moléculaires [18]. Le rendement primaire en eau oxygénée $(G_{H_2O_2})_i$ = 2,8, a été mesuré à partir des courbes en fonction de la dose pour des concentrations inférieures à 8 μM en eau oxygénée formée. A ces faibles concentrations en eau oxygénée, le rendement décroît rapidement en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat montre que, pour de faibles doses et en l'absence d'eau oxygénée, un nombre appréciable de radicaux OH se combinent entre eux pour donner de l'eau oxygénée. Ces résultats sont en contradiction avec les données récemment publiées par ALLEN et HOLROYD [10]. Ces auteurs soutiennent qu'après une purification poussée de l'eau, la production initiale rapide d'eau oxygénée est éliminée. Etant donné que des impuretés telles que l'acide formique à des concentrations de 10^{-6} M peuvent produire une vitesse initiale très grande, ou que des impuretés telles que I^- peuvent éliminer l'effet des radicaux libres, il est nécessaire de reprendre ce travail avec soin pour répondre à cette question.

A cause du faible rendement de la réaction d'échange isotopique eau-oxygène dans des solutions acides et neutres, des rendements élevés en eau oxygénée, il n'était pas possible de mesurer le taux de la réaction d'échange isotopique dans des solutions aqueuses exemptes d'eau oxygénée.

Les résultats que nous donnons ont été obtenus avec des solutions irradiées dans lesquelles la concentration en eau oxygénée était supérieure à 10^{-5} M. Au-dessus de cette concentration, les réactions primaires, dues ou non aux impuretés, n'ont aucune influence sur le présent travail ou sur les conclusions que l'on peut en tirer.

Courbes en fonction de la dose.

Les quantités d'oxygène isotopique contenues dans l'eau oxygénée formée et dans l'oxygène restant dans les solutions irradiées ont été mesurées en fonction de la dose des rayons γ. Dans le système eau-O^*_2, nous avons trouvé que l'eau oxygénée normale et enrichie, et l'oxygène normal dissous étaient, invariablement, les seuls produits de la réaction. Nous avons étudié la réaction d'échange au cours de l'accumulation de 35 à 230 μM d'eau

TABLEAU I

Rendements typiques en eau oxygénée des solutions aqueuses irradiées

Rayonnement	$G(H_2O_2)$ i	Observations	Références
Rayons γ ^{60}Co	3,2	2,45 × 10^{20} eV/l/min en présence de H_2	(5)
Rayons γ ^{60}Co	3,2	En absence de H_2.	(5)
Rayons γ ^{60}Co	1,17	1.81 × 10^{20} eV/l/min 0,8 NSO_4H_2 (sat. d'air)	(9)
Rayons γ ^{60}Co	1,30	pH = 2,0 (sat. d'air).	(9)
Electrons 1 MeV	0,38	H_2O neutre récipients ouverts	(6)
Rayons X 1,2 MeV	0,5-0,9	H_2O neutre récipients ouverts	(6)
Rayons X 1,2 MeV	0,8	pH = 2,0.	(6)
Electrons 1 MeV	1,10	Eau aérée.	(7)
Rayons X 30 KeV	2,28	Eau aérée.	(7)
Rayons X	1,95	pH = 1,2.	(2)
Rayons X	0,35	pH = 7,0.	(3)
Rayons X	1,97	pH = 3-8.	(1)
Rayons X	0,99	pH = 12.	(1)
Rayons γ ^{60}Co	2,8	6,12 × 10^{18} eV/l/min. Sol. neutre (sat. air).	Présent travail
Rayons γ ^{60}Co	1,7	6,12 × 10^{18} eV/l/min. pH = 12 (sat. air).	Présent travail

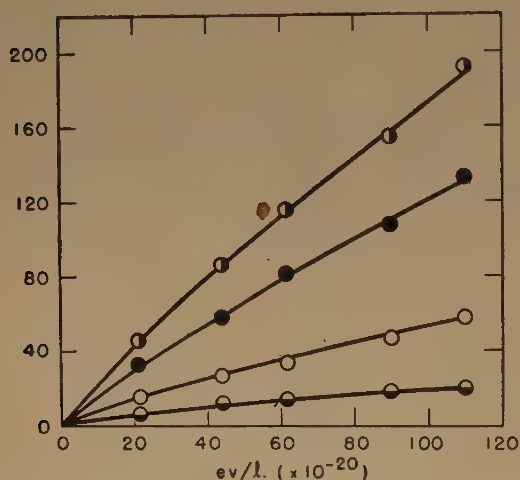


Fig. 1. — Formation d'eau oxygénée et d'hydrogène par action des rayons γ sur des solutions d'^{16}O-^{18}O dans $H_2{}^{16}O$ à pH = 6,0 pour une intensité du rayonnement de 2,19 × 10^{20} eV/l/min. *Abscisse* : eV/l (× 10^{-20}). *Ordonnée*: concentrations des produits (μM). ● H_2O_2* ○ H_2O_2 ◒ H_2 ◑ H_2O_2 (tot).

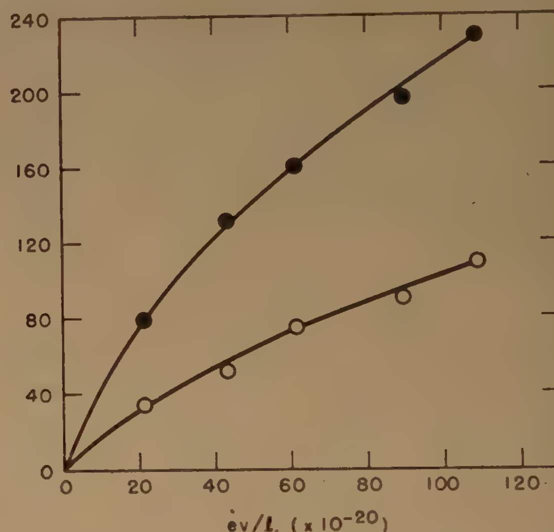


Fig. 2. — Réaction d'échange isotopique des solutions $H_2{}^{16}O$-$^{16}O^{18}O$ irradiées par des rayons γ à pH = 6,0 pour une intensité de rayonnement de 2,19 × 10^{20} eV/l/min. *Abscisse* : eV/l (× 10^{-20}) *Ordonnée* : concentrations des produits (μM). — ● O_2* ○ O_2.

oxygénée. En général, nous avons obtenu plusieurs points dans ce domaine de concentration. Les résultats caractéristiques se trouvent sur les figures 1 et 2. Dans le cas général, les courbes relatives à l'eau oxygénée et à l'oxygène ont leur concavité tournée vers le bas. Les courbes relatives à la formation d'hydrogène sont linéaires dans les limites des erreurs expérimentales.

Les réactions thermiques d'échange entre l'oxygène enrichi et l'eau, ou entre l'oxygène enrichi et l'eau oxygénée ne sont pas importantes dans le domaine de pH considéré. Un travail antérieur a montré que la dernière réaction se produit à un pH égal à 11,88 (17).

Effet du pH.

Les valeurs de G du tableau II ont été obtenues à partir de la partie linéaire des courbes en fonction de l'intensité. Pour des raisons que nous avons discutées plus haut, l'analyse des données déduites des rendements initiaux n'a pas été faite. Les rendements en eau oxygénée normale et enrichie, en oxygène normal, en hydrogène et en oxygène enrichi qui a réagi, sont portées en fonction du pH dans les figures 3 et 4.

TABLEAU II

Rendements dans l'irradiation par les rayons γ de solutions aqueuses contenant de l'oxygène dissous

Exp. n°	pH	eV/l/min. ($\times 10^{-20}$)	μM O_2*	$G_{H_2O_2}$ total	G_{-O_2} total	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$*	$G_{H_2O_2}$	G_{-O_2}*	G_{O_2}
1	0,4	1,91	1,117	1,18	0,545	0,34	0,83	0,34	1,03	0,38
2	2,15	2,19	1,173	1,29	0,51	0,15	0,91	0,37	1,20	0,56
3	5,92	1,92	1,255	1,04	0,55	0,17	0,65	0,28	1,07	0,49
4	6,0	3,90	1,042	0,83	0,31	0,14	0,54	0,27	0,69	0,39
5	6,0	2,19	1,214	1,01	—	0,13	0,72	0,29	1,15	0,59
6[a]	6,91	1,92	1,133	1,04	0,42	0,17	0,30	0,75	0,61	0,95
7	8,98	2,19	1,209	0,84	0,34	0,27	0,65	0,25	1,33	1,15
8	9,65	2,19	699	0,68	0,20	0,04	0,39	0,36	1,86	1,73
9	5,23	1,92	614[b]	2,07	1,69	— 1,37	1,80	0,41	1,75	0,00
10	6,60	1,92	1,245[c]	— 0,83	— 0,39	0,27	1,18	— 1,88	1,22	1,63
11	6,0	3,90	1,043[d]	— 0,69	—	0,23	0,97	— 1,73	0,82	1,82

(*a*) $^{16}O^{16}O$ dissous dans $H_2{}^{18}O$, toutes les autres $^{16}O^{18}O$ dissous dans $H_2{}^{16}O$.
(*b*) Plus 398,2 μM D_2.
(*c*) Plus 802 μM H_2O_2.
(*d*) Plus 1.002 μM H_2O_2.

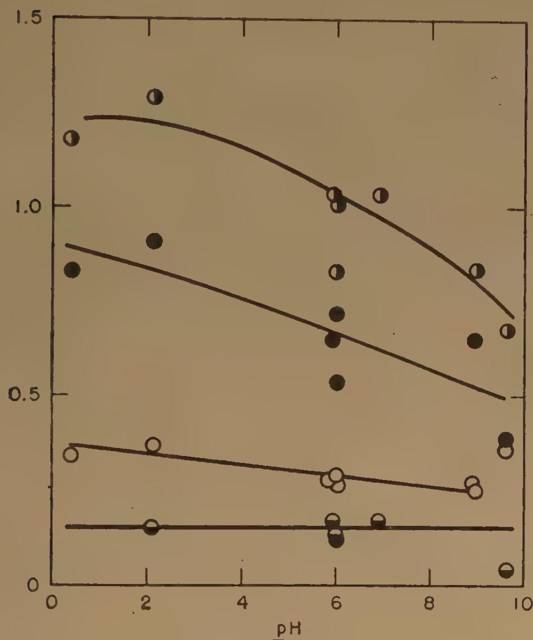


Fig. 3. — Effet du pH sur les réactions d'échange isotopique des solutions $H_2{}^{16}O$-$^{16}O^{18}O$ irradiées par des rayons γ. *Abscisse* : pH. *Ordonnée* : G (molécules/100 eV). — ◐ H_2O_2 (tot), ● H_2O_2* ○ H_2O_2 ◒ H_2

Effet du deutérium et de l'eau oxygénée sur la réaction eau-O_2.

Les expériences 9, 10 et 11 du tableau I rendent compte de l'effet de l'addition de D_2 et de H_2O_2. L'addition de H_2 augmente les rendements en eau oxygénée enrichie et normale. Cependant, l'effet du deutérium dissous sur la formation de l'oxygène normal est particulièrement marqué car G_{O_2} devient égal à 0. L'addition de H_2O_2 normal augmente G_{O_2}. Nous avons utilisé la réaction du système H_2O*—O_2 pour vérifier l'hypothèse fondamentale suivant laquelle l'oxygène normal formé dans les expériences 1-5 et 7-8 provenait de l'eau et non pas d'une réaction d'échange de l'oxygène dissous. Une comparaison des $G_{H_2O_2}$, $G_{H_2O_2}$, G_{-O_2} et G_{O_2} de l'expérience 6 avec ceux des expériences 4 et 5 démontre la réversibilité attendue.

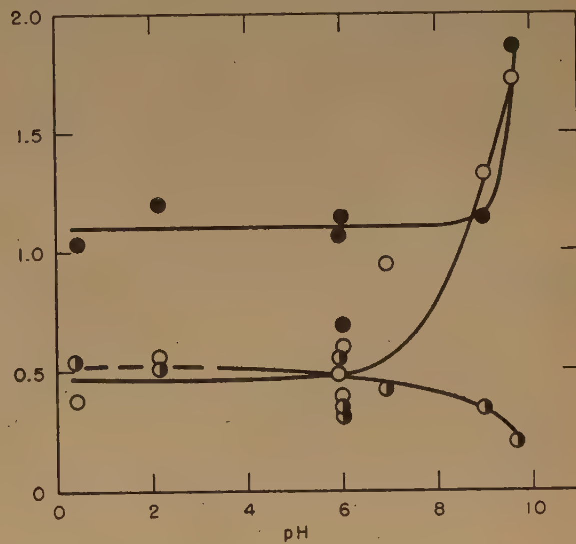


Fig. 4. — Effet du pH sur les réactions d'échange isotopique des solutions H_2 ^{16}O-^{16}O-^{18}O. *Abscisse* : pH. *Ordonnée* : G (molécules/100 eV). — ◐ — O_2 (tot) ● — O_2*.

Discussion des résultats.

Le mécanisme suivant, semblable en beaucoup de points, à celui employé par Sworski, est suffisant pour expliquer l'effet global observé au cours de l'irradiation des solutions aqueuses oxygénées.

	Eq. n°	Constante de vitesse
$H_2O = H + OH$	(1)	k_1
$H_2O = \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}H_2O_2$	(2)	k_2
$H_2O = H + \frac{1}{2}H_2O_2$	(3)	k_3
$H + O_2^* = HO_2^*$	(4)	k_4
$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$	(5)	k_5
$OH + H_2O_2^* = H_2O + HO_2^*$	(5*)	k_5^*
$OH + H_2 = H_2O + H$	(6)	k_6
$HO_2^* + HO_2^* = H_2O_2^* + O_2^*$	(7)	k_7
$HO_2^* + HO_2 = \frac{1}{2} H_2O_2^* + \frac{1}{2}H_2O_2 + \frac{1}{2}O_2^* + \frac{1}{2}O_2$	(7 *a*)	k_7
$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	(7 *b*)	k_7

Ce mécanisme ne rend pas compte du rendement initial en eau oxygénée, mais il est valable dans le domaine où la formation d'eau oxygénée est une fonction quasi linéaire de la dose. Cette restriction n'affecte pas l'accord entre les équations précédentes et nos résultats puisque les mesures ont été faites après la formation de quantités d'eau oxygénée supérieures à 30-40 μM. Dans ces conditions, si l'on tient compte de la réaction des radicaux OH avec l'eau oxygénée, le mécanisme peut être simplifié en négligeant les réactions homogènes entre radicaux du type :



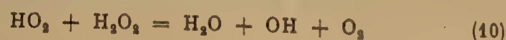
$$OH + HO_2 = H_2O + O_2 \qquad (8)$$



$$OH + OH = H_2O_2 \qquad (9)$$

Puisque l'oxygène enrichi est présent en plus large excès que l'eau oxygénée normale ou enrichie et que l'oxygène normal, on peut supposer que les atomes d'hydrogène disparaissent par l'intermédiaire de la réaction (4). Les radicaux HO_2 se forment par paires suivant les réactions (5) et (5*) et se recombinent ensuite suivant les réactions (7), (7 *a*) et (7 *b*). Dans ces dernières réactions, l'eau oxygénée normale et enrichie et l'oxygène normal sont de nouveaux produits identifiables. Si l'on tient compte de la similitude de ces radicaux HO_2, on peut supposer que les réactions (7), (7 *a*) et (7 *b*) ont des constantes de vitesses identiques.

En se basant sur le fait que la radiolyse de solutions diluées d'eau oxygénée n'est pas une réaction en chaîne, la réaction (10) commune à la photolyse et à la radiolyse radicalaires des solutions aqueuses d'eau oxygénée, a aussi été négligée :



$$HO_2 + H_2O_2 = H_2O + OH + O_2 \qquad (10)$$

On suppose que les radicaux HO_2 réagissent suivant les réactions (7), (7 *a*) et (7 *b*) sans qu'il y ait fractionnement appréciable. On suppose en outre que l'oxygène enrichi de l'eau oxygénée dans la réaction (5*), apparaît toujours dans le radical HO_2 résultant. Avec l'hypothèse de l'état stationnaire, on obtient les expressions suivantes :

$$(HO_2^*)^2 + (HO_2)(HO_2^*) + (HO_2)^2 = \frac{2k_1 + k_3}{2k_7} \qquad (11)$$

$$(OH) = \frac{k_1}{k_5\,(H_2O_2) + k_5^*(H_2O_2^*) + k_6\,(H_2)} \qquad (12)$$

$$G_{(H_2O_2)\,tot} = G_{(1)} + G_{(2)}/2 + G_{(3)} - \frac{G_{(1)}}{1 + \frac{k_6\,(H_2)}{k_5(H_2O_2)\,tot}} \qquad (13)$$

$$G_{(H_2)} = G_{(2)}/2 - \frac{G_{(1)}}{1 + \frac{k_5\,(H_2O_2)_{tot}}{k_6\,(H_2)}} \qquad (14)$$

$$G_{(O_2)} = \frac{G_{(1)}/2}{1 + \frac{k_5^*\,(H_2O_2^*) + k_7\,(H_2)}{k_5\,(H_2O_2)}} \qquad (15)$$

L'équation (13) devient (13′) si l'on néglige l'influence de la réaction (6). Cette équation est identique à celle déduite par Sworski :

$$G_{(H_2O_2)tot} = G_{(2)}/2 + G_{(3)} \qquad (13')$$

Cependant, étant donné que les rendements expérimentaux en hydrogène sont nettement inférieurs aux rendements en hydrogène moléculaire, la réaction entre les radicaux OH et l'hydrogène doit avoir lieu. Etant donné que les rendements en hydrogène moléculaire ont été mesurés en fonction du pH par le système acide formique-oxygène [18], il est possible d'évaluer $G_{(3)}$ au moyen des équations (13) et (14). L'équation (16) résulte de l'addition de ces deux équations :

$$G_{(H_2O_2)tot} + G_{(H_2)} = G_{(2)} + G_{(3)} \qquad (16)$$

En prenant pour $G_{(2)}$ les valeurs données dans la colonne 5 du tableau III, $G_{(3)}$ calculé à partir de (16) prend les valeurs données dans la colonne (6). On peut constater que $G_{(3)}$ décroît quand le pH augmente, et que les valeurs sont en assez bon accord avec celles publiées antérieurement par Sworski [9] et Hart [19].

D'après le mécanisme proposé (l'oxygène normal provenant de la réaction des radicaux OH avec l'eau oxygénée, suivie des réactions (7 *a*) et (7 *b*)), on peut estimer le rendement $G(O_2)$ auquel on pourrait s'attendre à l'aide de l'équation (15) et dans sa forme modifiée (15′) :

$$G_{(O_2)} = \frac{G_{(1)}/2}{1 + \frac{(H_2O_2^*)}{(H_2O_2)} + \frac{0.94(H_2)}{(H_2O_2)}} \qquad (15')$$

Tableau III

Effet du pH sur $G_{(3)}$ (*)

pH	μM O_2*	$G(H_2O_2)_{tot}$	$G(H_2)$	$G_{(2)}$	$G_{(3)}$
0.4	1.117	1.18	0.34	0.53	0.99
2.15	1.173	1.29	0.15	0.70	0.74
5.92	1.255	1.04	0.17	0.83	0.38
6.0	1.042	0.83	0.14	0.83	0.14
6.0	1.214	1.01	0.13	0.83	0.31
6.91	1.133	1.04	0.17	0.83	0.38
8.98	1.209	0.84	0.27	0.83	0.28
9.65	699	0.68	0.04	0.83	—0.11

(*) Calculé à partir de l'équation $G_{(3)} = G(H_2O_2)_{tot} + G(H_2) - G_{(2)}$.

La comparaison des rendements en oxygène normal observés et calculés est donnée dans le tableau IV. Aux faibles pH, les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les $G(O_2)$ expérimentaux sont plus grands que les $G(O_2)$ calculés pour les pH élevés. Un travail antérieur [19] a montré qu'il se produit une réaction en chaîne, amorcée par des radicaux libres, entre l'ion O^- et l'oxygène moléculaire. Ces réactions sont :



$$OH = O^- + H^+ \quad (17)$$



$$O^- + O_2^* = O^{*-} + O_2 \quad (18)$$



$$O^{*-} + OH^- = O^- + O^*H^- \quad (19)$$

Les réactions d'échange, en chaîne, (17), (18) et (19) deviennent importantes pour pH $\geqslant$ 9, et contribuent de manière appréciable à $G(O_2)$. Pour des pH supérieurs à 11, l'oxygène enrichi est transformé en oxygène normal d'une manière si efficace que le rendement de l'eau oxygénée enrichie est extrêmement faible.

Tableau IV

Influence du pH sur $G(O_2)$

pH	$(H_2O_2^*)$	(H_2O_2)	(H_2)	$G_{(1)}$	$G(O_2)$ exptl.	$G(O_2)$ calc.
0.4	0.83	0.34	0.34	2.40	0.38	0.27
2.15	0.91	0.37	0.15	2.56	0.56	0.34
5.92	0.65	0.28	0.17	3.84	0.49	0.36
6.0	0.54	0.27	0.14	2.84	0.39	0.40
6.0	0.72	0.29	0.13	2.84	0.59	0.36
6.91	0.30	0.75	0.17	2.84	0.95	—
8.98	0.65	0.25	0.27	2.84	1.15	0.31
9.65	0.39	0.36	0.04	2.84	1.73	0.65

Les tableaux II et IV prouvent que la contribution aux réactions d'échange isotopique étudiée dans le présent travail de la réaction (20) est négligeable :



$$OH + O_2^* = O^*H + O_2$$

Les réactions (5), (5*) et (6) détruisent les radicaux OH, mais si la réaction (20) était rapide, on pourrait s'attendre à ce que pour de faibles pH, les valeurs de $G(O_2)$ soient voisines des rendements en radicaux libres. L'expérience (9) utilisant un mélange d'oxygène enrichi et de deutérium ne produit pas d'oxygène normal et donne, comme prévu, un rendement élevé en eau oxygénée. Dans ces conditions, les réactions (5) et (5*) sont supprimées, et la réaction (6) utilisant des radicaux OH prédomine.

L'échange du radical HO_2 avec l'oxygène moléculaire (réaction 21) est aussi exclu comme source unique d'oxygène normal :



$$HO_2 + O_2^* = O_2 + HO_2^* \quad (21)$$

Si l'on suppose que tous les radicaux HO_2, contenant l'oxygène isotopiquement normal, réagissent suivant (21) et que les réactions (7 *a*) et (7 *b*) sont éliminées dans le mécanisme proposé, les équations que l'on déduit montrent que $G(O_2)$ devrait avoir deux fois la valeur donnée par (15'). De tels résultats ne sont pas en accord avec les rendements expérimentaux (voir tableau IV). En outre, on devrait s'attendre à des valeurs anormalement élevées pour $G(-O_2^*)$ dans les expériences (10) et (11), dans lesquelles on a ajouté de l'eau oxygénée de composition isotopique normale. Puisque les $G(O_2^*)$ des expériences (10) et (11) sont en bon accord avec les rendements des expériences (4) et (5) effectuées en absence d'eau oxygénée, la réaction (21) n'est pas une source importante d'oxygène normal.

Par conséquent, dans des conditions de formation d'eau oxygénée en quantité modérée, le mécanisme relativement simple (1-7) peut être utilisé pour rendre compte des produits formés au cours de l'irradiation de solutions aqueuses oxygénées. Dans cet article, aucune tentative n'a été faite pour expliquer les phénomènes initiaux ou les phénomènes qui se produisent quand les concentrations en eau oxygénée sont élevées et où les réactions de décomposition en chaîne prédominent.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. FRICKE. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 556.
(2) P. BONET-MAURY et M. LEFORT. — *Nat.* 1948, **162**, 381.
(3) P. BONET-MAURY et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 179.
(4) W. J. TOULIS. — *University of California Radiation Laboratory. Report* (U.C.L.R., 583), 10 février 1950.
(5) C. H. HOCHANADEL. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 587.
(6) M. EBERT et J. W. BOAG. — *Dis. Far. Soc.*, 1952, **12**, 189.
(7) T. ALPER, M. EBERT, L. H. GRAY, M. LEFORT, H. C. SUTTON et F. S. DAINTON. — *Dis. Far. Soc.*, 1952, **12**, 266.
(8) P. BONET-MAURY. — *Dis. Far. Soc.*, 1952, **12**, 72.
(9) T. J. SWORSKI. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4687.
(10) A. O. ALLEN et R. A. HOLROYD. — Papier présenté à l'American Chemical Society Meeting, Cincinnati, Ohio (1955).
(11) N. F. HALL et O. R. ALEXANDER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3455.
(12) F. EPHRAIM. — *Inorganic Chemistry*, p. 472 (Nordeman Publishing Co, New-York, 1943), 4e édition.
(13) R. A. BLOMGREN, E. J. HART et L. S. MARKHEIM. — *Rev. Sci. Instr.*, 1953, **24**, 298.
(14) C. H. HOCHANADEL et J. A. GHORMLEY. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.
(15) Description d'appareil qui doit être publiée.
(16) A. E. CAHILL et H. TAUBE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2312.
(17) E. J. HART, S. GORDON et D. A. HUTCHISON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6165.
(18) E. J. HART. — Résultats non publiés.
(19) E. J. HART. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4198.

DISCUSSION

M. Dainton. — 1. Les caractéristiques cinétiques des réactions décrites ici nécessitent la participation du processus :



$$_2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

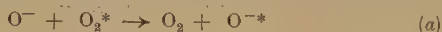
Je voudrais savoir si, selon le Docteur GORDON, cette réaction suit le processus postulé par HART et MATHESON (*Disc. Faraday Soc.*, 1952, **12**) qui suppose la participation de la molécule H_2O_2 :



$$H_2O_2 + {}_2HO_2 \rightarrow {}_2H_2O_2 + O_2$$

ou si les expériences d'échange excluent cette possibilité.

2. Une deuxième question concerne les raisons de la vitesse d'échange beaucoup plus grande lorsque OH est sous forme ionisée, c'est-à-dire pourquoi :



$$O^- + O_2^* \rightarrow O_2 + O^{-*} \qquad (a)$$

est plus rapide que :



$$OH + O_2^* \rightarrow O^*H + O_2 \qquad (b)$$

puisque les deux réactions (*a*) et (*b*) demandent la rupture de la liaison O-O, bien que l'on puisse admettre que l'énergie d'activation de (*a*) soit plus faible que celle de (*b*).

M. Gordon. — HART et MATHESON, dans leur travail sur la décomposition de l'eau oxygénée par les rayons γ de ^{60}Co, ont trouvé nécessaire de postuler une terminaison termomoléculaire entre deux HO_2 et une molécule H_2O_2. Ce travail était fait à des concentrations de H_2O_2 bien supérieures à celles auxquelles nous avons à faire actuellement et nos résultats ne nécessitent pas une réaction termoléculaire. Les données s'accordent parfaitement avec un schéma nécessitant la recombinaison de deux radicaux HO_2.

En ce qui concerne les raisons de l'échange O_2 avec OH plus rapide qu'avec O^-, cette supposition a été rendue nécessaire pour expliquer l'influence du pH sur la production d'oxygène normal. Le même type d'influence du pH a été observé dans une étude de l'échange entre le deutérium gazeux dissous dans l'eau provoqué par les rayons γ, au cours de laquelle la production de HD baisse rapidement au même pH que celui auquel la production en chaîne d'oxygène normal est observée. Un calcul grossier de la constante d'équilibre de l'ionisation des radicaux OH indique aussi que la dissociation en O^- et H^+ devient importante à ce pH. Nous croyons aussi que TAUBE et d'autres ont montré que l'oxygène ne s'échange pas avec les radicaux OH, ce qui est en accord avec notre travail, car si cet échange était important, les rendements d'oxygène normal que nous avons rapportés aux faibles valeurs de pH seraient beaucoup plus élevées et devraient se rapprocher de la valeur du rendement radicalaire. Il est possible que les conditions de symétrie de O_2^* et O^- favorisent cette réaction en raison d'une stabilisation par résonance plus facile que pour la réaction non symétrique $O_2^* + OH$.

M. Lefort. — 1. Je voudrais signaler une légère erreur dans le tableau I. La valeur de $G_{H_2O_2} = 0,35$ est citée pour des rayons X à pH 7,0 et attribuée à un travail de BONET-MAURY-LEFORT. La valeur publiée est de $G = 1,06$ et on a dû confondre avec $\frac{M}{N}$. D'après les déterminations plus précises, j'ai d'ailleurs trouvé depuis un rendement initial de 2,28.

2. Avez-vous observé une influence de l'intensité sur la formation d'eau oxygénée pour la région que vous avez explorée ? En effet, dans un travail sur ce sujet, nous avons trouvé que si G initial ne change pas, la formation ultérieure de H_2O_2 est d'autant plus importante que l'intensité est plus faible. $G_{H_2O_2}$ varie alors grossièrement comme $I^{-1/2}$.

3. A propos de la production d'eau oxygénée, mais cette fois par des protons de 1 MeV, quelqu'un a-t-il une idée des raisons pour lesquelles SHALEK et BONNER (*) ont trouvé, pour de fortes intensités, un rendement exceptionnellement bas $G = 0,3$ tout à fait incompatible avec les résultats de TOULIS et avec les rendements obtenus en général avec des électrons ou des rayons X et γ ?

M. Boag. — Je voudrais intervenir sur les valeurs de G pour des électrons de 1 MeV, publiées par le Docteur EBERT et moi-même en 1952 et citées par les auteurs dans le tableau I (référence 6). Ces valeurs étaient basées sur des mesures d'ionisation faites avec une chambre d'ionisation à feuille mince placée environ 1 cm au-dessus de la solution. A cette époque, nous n'avions pas complètement exploré toutes les corrections géométriques et de diffusion nécessaires pour une valeur absolue, et d'ailleurs le but des expériences était surtout de déterminer des rendements relatifs sous des conditions variées d'intensité, de pH, et de contenu en gaz dissous. Nous avions cependant indiqué prématurément que nous pensions que les valeurs citées ne devaient pas supporter une erreur de plus de 5 %. Des mesures postérieures nous ont montré que nous avions sous-estimé les corrections et que la dose superficielle de la solution était beaucoup plus faible que dans la chambre de référence placée à seulement 1 cm de la surface du liquide. Ce n'est que récemment que nous avons repris une étude plus détaillée de la question en utilisant une chambre d'ionisation

---

(*) *Nature*, 1952, **172**, 258.

perfectionnée et nos résultats préliminaires suggèrent que les valeurs de G de 0,38 et de 1,1 citées dans le tableau VII pour des électrons rapides devraient être révisées d'un facteur 2, ce qui amènerait un meilleur accord avec les autres résultats du tableau. Nous espérons donner plus de détails sur ce sujet dans un avenir proche. Les valeurs absolues pour les rayons X sont aussi un peu trop grandes d'environ 7 %, en raison d'une erreur dans la chambre sans air NRL avec laquelle on a étalonné notre chambre condensateur.

M. Weiss. — Je pense qu'il n'est pas trop difficile de comprendre qu'il n'y ait pas d'échange dans la réaction $OH + O_2^* \rightarrow$ pas d'échange et qu'il y en ait pour :



$$O^- + O_2^* \rightarrow O^{-*} + OO^*$$

Dans le dernier cas, on aura un complexe de transition très symétrique avec l'électron en résonance autour de trois atomes d'oxygène de sorte que dans ce complexe, l'échange des atomes d'oxygène devra devenir un processus assez favorisé.

M. Burton. — Nous avons, avec le Docteur Dewhurst, étudié récemment la radiolyse de solutions aqueuses d'hydrazine et trouvé des valeurs de G indépendantes du pH jusqu'à environ pH 8. La décomposition de N_2H_4 est affectée à la fois par H et OH. La chute du rendement au-delà du pH 8 est en accord avec la conclusion de Hart et de ses collaborateurs selon laquelle OH est hydrolysé au-dessus de ce pH selon la réaction



$$OH + OH^- \rightarrow H_2O + O^-$$

ÉTUDES QUANTITATIVES DES RÉACTIONS RADIOCHIMIQUES
III - OXYDATION DU SULFATE FERREUX PAR LES PARTICULES β

par D. M. DONALDSON et N. MILLER

Natural Philosophy Department, Université d'Edinburgh

Manuscrit reçu le 4-4-55

(Traduit par L. Bouby)

SOMMAIRE

Nous avons soumis à l'action de particules β émises par du phosphore dissous une solution sulfurique 0,8 N de sulfate ferreux en équilibre avec l'air, et nous avons mesuré le rendement absolu de l'oxydation des ions ferreux ; nous avons trouvé un rendement en ions ferriques égal à 15,4 ± 0,8 ions ferriques par 100 eV absorbés. Nous avons pris toutes les précautions pour s'assurer que les solutions du ^{32}P ne contenaient aucune matière organique ; nous avons fait des corrections pour les pertes dues aux parois et pour la présence de ^{33}P comme impureté radioactive. Nous examinons à nouveau l'état actuel de nos connaissances sur le rendement du sulfate ferreux en tant que dosimètre de rayonnement de différente nature ; et d'un examen critique sur les mesures effectuées avec des chambres d'ionisation, nous concluons que W, c'est-à-dire l'énergie de formation d'une paire d'ions par passage d'électrons dans l'air, devrait passer de la valeur 32,5 eV, valeur actuellement admise dans les milieux radiologiques, à celle de 34,5 ± 0,5 eV.

Le rendement absolu des ions ferriques produits par irradiation avec des électrons de solutions aérées de sulfate ferreux en milieu sulfurique 0,8 N, est une quantité d'une certaine importance pratique, étant donné l'utilisation très répandue de ce système en dosimétrie. Lors des précédentes études de ce rendement, l'énergie absorbée en solution était mesurée à l'aide de méthodes très variées : par calorimétrie [1, 2], par courant ionique [3, 4], par ionisation [1, 5, 6, 7], par comptage absolu des émetteurs- β dissous [8]. Les rendements obtenus, exprimés en G, ou nombre d'ions ferriques produits par 100 eV absorbés dans la solution, s'étendaient de 15 à 21. En utilisant la méthode des courants ioniques de nombreux chercheurs s'accordent à donner à G la valeur de 15,8 ± 0,5 pour des électrons de 1 à 2 MeV [3,4]. Ce chiffre est en accord avec les résultats des méthodes calorimétriques utilisées par Hochanadel et Ghormley [1], par Lazo, Dewhurst et Burton [2] ; une explication satisfaisante [10] a été trouvée pour la valeur aberrante de 20,2 obtenue par Davison et ses collaborateurs [9]. C'est pourquoi les valeurs des rendements apparemment élevées obtenues précédemment par les procédés d'ionisation [5] ont été examinées d'un point de vue critique. Après avoir revu les paramètres utilisés pour l'énergie absorbée à partir des courants ioniques observés dans les chambres « paroi-air », et après extrapolation pour une chambre de dimension infinie des résultats obtenus, Weiss, Bernstein et Kuper ont obtenu la valeur de G = 15,9 ± 0,5, en accord avec celles obtenues suivant d'autres méthodes [7]. Quand on utilise des valeurs semblables de paramètres, les expériences avec les chambres d'onisation de Hochanadel et Ghormley [1] tombent en bon accord avec leurs études calorimétriques. Les résultats qu'avait obtenus Hardwick en utilisant des émetteurs- β dissous [il obtenait une valeur de G = 20 et plus en se servant de solutions de ^{32}P et ^{35}S d'activité spécifique mesurée [8]] restaient anormaux jusqu'à ce que récemment Hardwick ait obtenu la preuve que des impuretés organiques étaient présentes dans la préparation de ces isotopes [11]. Il est à supposer que ces impuretés provenaient du traitement avec les résines échangeuses d'ions, et n'avaient pas été extraites par le procédé de purification qu'il utilisait.

Le présent travail lève cette dernière anomalie ; nous trouvons G = 15,4 ± 0,8 en utilisant des solutions de ^{32}P d'activité connue. Cette valeur virtuellement admise, nous pouvons procéder à un examen critique des valeurs élevées obtenues précédemment par la méthode d'ionisation, et porter en fonction de paramètres physiques conventionnels tels que la densité ionique linéaire le rendement G en ions ferriques pour des rayonnements de nature différente.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Pureté des produits.

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau bidistillée et de cristaux de sulfate ferreux pour analyse. Les travaux antérieurs effectués dans ce laboratoire [12, 13] et la comparaison de nos résultats avec ceux des autres laboratoires [14] ont déjà permis d'établir que la pureté de ces produits était convenable. Les solutions de ^{32}P utilisées provenaient du Centre Radiochimique, Amersham, et nous parvenaient sous forme de phosphate sans entraîneur en solution sulfurique 1N, dont l'activité spécifique était de l'ordre de 8 millicuries par cm³. Nous sommes très obligés au Docteur J. C. Charlton, du Centre Radiochimique, de la description suivante du passage en solution d'acide sulfurique du ^{32}P, qui arrivait de l'usine d'extraction sous forme de solution dans de l'acide chlorhydrique dilué à pH 2 ; la solution d'acide chlorhydrique était évaporée à sec dans un courant d'azote et conservée à 150° pendant 30 min. La quantité nécessaire d'acide sulfurique dilué était ajoutée et la solution à nouveau évaporée dans un courant d'azote et conservée à 150° pendant 30 min. On ajoutait de l'eau et la solution était filtrée au travers d'un verre fritté n° 3 dans une ampoule pour le transport. Avant de sceller, un échantillon était prélevé pour analyser l'ion chlore par néphélométrie et de l'acide par titration. Le chlorure était en quantité suffisamment faible pour que nos

solutions de sulfate ferreux n'en contiennent jamais plus de 15 μ.moles, tandis que les solutions sans entraîneur provenant d'Amersham, et qui n'ont été passées que très rapidement sur des résines échangeuses d'ions, ne contenaient dès le début que très peu d'impuretés organiques.

On a étudié la vitesse d'oxydation de toutes nos solutions sous des conditions standard avec ou sans addition d'une quantité de chlorure de sodium qui permette d'obtenir la concentration millimolaire en ion chlorure. Dans tous les cas, on n'a décelé aucun changement dans la vitesse de production de l'ion ferrique après addition du chlorure. Le travail original de DEWHURST ([15]) sur l'effet de l'ion chlorure dans une solution de sulfate ferreux irradiée aux rayonnements γ et contenant des impuretés organiques ne concerne que les alcools aliphatiques saturés ; et pour rechercher la validité universelle de ce « test ion chlorure » pour les impuretés organiques en solution, on a irradié au ^{60}Co des solutions de sulfate ferreux aérées, en présence de diverses impuretés possédant des doubles liaisons ou d'autres centres réactifs. Les résultats détaillés sont présentés dans le tableau I. On a trouvé qu'en aucun cas, le rendement apparent en ions ferriques n'était réduit à celui observé en absence d'impuretés organiques, bien que l'addition de l'ion chlorure en concentration millimolaire dans des solutions contenant des impuretés changeait la valeur du rendement, excepté dans le cas de l'acétone. Dans le cas de l'allylthiourée, qui présente quelques intéressantes propriétés d'agent protecteur dans l'inhibition de la dépolymérisation de solution d'acide polyméthylacrylique ([16]), le rendement était même augmenté par addition de la solution millimolaire en chlorure. De ces expériences, on a conclu que le rendement en ions ferriques en présence de quantités millimolaires d'ion chlorure ne pouvait pas être considéré comme indépendant des impuretés organiques. Par contre, si le rendement apparent restait inchangé par addition de l'ion chlorure, on pouvait alors considérer qu'il y avait de grandes chances pour que l'on soit en présence de solutions exemptes de telles impuretés. Ce critère était satisfait dans toutes les expériences que nous allons décrire.

L'effet différent du chlorure en présence du soluté contenant des doubles liaisons pourrait être attribué à une compétition pour les atomes de chlore, formés suivant le schéma $OH + Cl^- \rightarrow OH^- + Cl$, par le processus $Cl + {-}CH = CH \rightarrow {-}CHCl - CH =$, qui donne un radical libre organique susceptible de former un peroxyde par addition de molécule d'oxygène. En absence de tels accepteurs, le mécanisme proposé par DEWHURST ([15]) exige que les atomes de chlore oxydent quantitativement les ions ferreux.

On a montré, dans des expériences séparées effectuées avec les rayons γ du ^{60}Co, que l'ion phosphate en concentration beaucoup plus grande que celle des solutions de ^{32}P sans entraîneur utilisées dans nos expériences, n'interfère pas avec l'oxydation des ions ferreux.

TABLEAU I

Augmentation du rendement en ions ferriques par addition de composés organiques dans les solutions aérées (rayons du γ ^{60}Co). Toutes les solutions titraient initialement 1-3 mM en ions ferreux 0,8 N en acide sulfurique, et étaient en équilibre avec l'air

Soluté ajouté	Rendement en ions ferriques relatif à celui observé en absence des solutés ajoutés	
	sans Cl^-	avec mM Cl^- ajouté
Allylthiourée 0,1 mM	1,32	1,52
Allylthiourée, 0,01 mM	1,03	1,10
Styrolène, 1/50e (sol. saturée)	1,16	1,06
Acétone 0,5 mM	1,07	1,06
Thiourée, 0,24 mM	1,20	1,16
Alcool allylique, 0,5 mM	1,46	1,27

2. Analyse.

La concentration en ions ferriques a été mesurée au spectrophotomètre UNICAM SP 500, à 304 mμ. La valeur du coefficient décimal d'extinction molaire de l'ion ferreux en solution acide sulfurique 0,8 N est de 2.150 moles^{-1}/cm^{-1}, à 20° c, l'accroissement étant de 0,7 % par degré dans le domaine de température 18-25° C ([13]).

3. Détermination de l'énergie absorbée.

La détermination absolue de l'activité du ^{32}P est relativement simple, si l'on utilise les méthodes modernes de comptage absolu, étant donné la grande énergie des particules β ; des comparaisons internationales d'échantillon standard de ^{32}P s'accordent très bien, à 1 % près ([17]), bien qu'il soit plus prudent de prendre des limites d'erreurs de ± 3 % ([18]). L'énergie moyenne par désintégration peut se calculer en admettant une courbe théorique pour le spectre des particules β, et MARINELLI et ses collaborateurs ont trouvé la valeur de 0,695 ± 0,02 MeV par désintégration ([19]). Les auteurs, qui ont refait le calcul à partir des dernières données nucléaires disponibles ([20]) et des tableaux N.B.S. des fonctions de FERMI ([21]) les plus récents, ont trouvé la valeur

de 0,690 MeV. En comparant la chaleur dégagée par des solutions de ^{32}P avec leur vitesse de désintégration absolue déterminée par comptage absolu, ZUMWALT et ses collaborateurs ont obtenu la valeur de 0,685 ± 0,017 MeV par désintégration ([22]). En utilisant des chambres d'ionisation tapissées de gélatine et contenant dans leur paroi du ^{32}P d'activité spécifique connue, et en admettant la valeur de 32,5 eV comme énergie nécessaire à la formation d'une paire d'ions formée par passage de particules dans l'air, GRAY a obtenu la valeur de 0,63 ± 0,03 MeV ([23]). A l'aide d'une chambre d'ionisation à extrapolation ayant une électrode d'eau, CASWELL trouve 0,696 ± 0,03 MeV ([24]) en partant de la même valeur de W qu'utilisait GRAY. Etant donné l'incertitude sur la valeur la plus probable de W, ce dont on discutera plus loin, et la preuve maintenant faite que le spectre du ^{32}P correspond à une transition permise, nous prendrons dans cette communication comme base théorique de dosimétrie la valeur 0,690 MeV. Remarquons que la valeur trouvée pour G est basée directement sur ce nombre et ne tient compte d'aucune erreur sur celui-ci. L'excellent accord entre les résultats de mesures calorimétriques de ZUMWALT ([22]) et la valeur théorique donne poids à cette hypothèse.

L'activité du ^{32}P des solutions de sulfate ferreux utilisées en dosimétrie était évaluée après deux dilutions successives et très soignées d'un échantillon, par comparaison entre l'activité de la solution finale mesurée à l'aide d'un compteur à liquide M 6 et l'activité d'un échantillon dilué de façon identique et provenant d'une solution étalon de ^{32}P du National Physics Laboratory, d'activité totale 0,82 mc. par gramme de solution, selon les données de référence. On pourrait considérer cette dernière valeur comme correcte à 3 % près ([18]). On a étalonné à la balance tous les appareils volumétriques et contrôlé que l'activité du ^{32}P ne persistait pas sur les parois. Il a été trouvé que l'on pouvait réduire à une valeur négligeable par rapport à sa valeur initiale, l'activité β résiduelle des appareils de verre ayant contenu une solution active, uniquement par quatre lavages à l'eau distillée et que, en même temps l'addition à la solution de 100 mg de phosphate inactif, avant la dilution ne produit aucune différence dans les vitesses de comptage obtenues finalement. On a pris pour la durée de vie moyenne la valeur de 14,3 j et ramené les vitesses de comptage observées à des temps de références ([20]); on a choisi des dilutions telles que l'on obtienne toujours entre 6.000 et 8.000 coups/minute, ce qui rend inutile toute correction des erreurs de comptage par défaut. Vu le temps mort de l'échelle DYNATRON 1009 B fixé à 200 sec., ces erreurs étaient de toute façon très petites.

4. Corrections pour l'absorption des parois.

En tenant compte des longs parcours en solution aqueuse des particules β les plus énergétiques émises par le ^{32}P, le rendement apparent mesuré selon la méthode décrite sera naturellement une fonction de la taille des cuves d'irradiation, étant donné que l'énergie perdue dans les parois est d'autant plus grande que les cuves sont petites ([25]). On utilisait dans nos expériences quatre ballons à fond rond de différentes tailles. Au début d'une expérience, on remplissait complètement les parties sphériques des ballons avec des solutions identiques de sulfate ferreux contenant du ^{32}P et qui avaient été préparées au préalable dans une éprouvette de 100 cm³. Pendant les irradiations, on protégeait les cellules dont seul le col émergeait dans des boîtes de plexiglas d'épaisseur de 1/4 de pouce. Pour la mesure de la vitesse de production des ions ferriques, on prélevait dans chaque récipient à des intervalles de temps réguliers, des échantillons de solution à l'aide d'un compte-gouttes ; après mesure de l'absorption dans les cellules du spectrophotomètre, on versait à nouveau les quantités prélevées dans les récipients d'irradiation. Un piège, aménagé sur le compte-gouttes, permettait d'éviter les contacts éventuels de la solution avec la surface caoutchoutée de la poire d'aspiration ; le compte-gouttes était recouvert de plexiglas de 1/4 de pouce d'épaisseur pour la protection des mains du manipulateur. Le volume de liquide dans chaque ballon était ainsi maintenu approximativement constant pendant les quatre ou cinq jours nécessaires à une expérience avec les activités spécifiques utilisées, en général de 250 mc. de ^{32}P par litre de solution de sulfate ferreux.

On mesurait ensuite par comptage l'activité du ^{32}P de la solution dans chacune des quatre cellules comme il a été décrit dans le paragraphe précédent.

5. Corrections dues à la présence du ^{32}P

Le phosphore ^{32}P que l'on prépare, suivant les méthodes commerciales ordinaires, par irradiation à la pile du soufre naturel contient comme impureté radioactive du ^{33}P provenant de la réaction $^{33}S(n,p)^{32}P$. Sa durée de vie moyenne est de 25,4 j. ([26]) et les particules β émises ont une énergie maximum de 270 KeV ([27]) quand on sort le soufre de la pile de HARWELL ; le ^{33}P est responsable pour 1,4 % de l'activité β totale du phosphore, mais vu la faible énergie moyenne de désintégration, sa contribution à l'énergie totale dissipée dans la solution est de moins de 1 % pendant les deux ou trois premiers mois après la fin d'irradiation à la pile. De même, la basse énergie des particules émises par le ^{33}P ne

permet pas à un compteur à liquide de détecter la présence de cette impureté. Nous avons vérifié ce point, en remplissant nos compteurs à liquide d'une solution de calcium contenant du ^{45}Ca dont l'énergie maximum des β est de 250 KeV [20], voisine de celle de ^{33}P. Des vitesses de comptage observées et du chiffre minimum pour la quantité de ^{45}Ca contenu dans le calcium irradié à la pile, on a calculé que le compteur à liquide était au moins 500 fois moins sensible aux particules β émises par le ^{33}P qu'à celles émises par le ^{32}P. L'étalonnage de la solution standard N.P.L. du ^{32}P comprenait la correction due à la présence du ^{33}P, et qui intervient pour 3 % dans l'activité totale du phosphore au temps de standardisation. Cette correction était la seule qu'il fallait appliquer à nos résultats pour tenir compte de la présence du ^{33}P dans la solution, si on désirait obtenir une précision de moins de 1 %.

RÉSULTATS

Les résultats de nos expériences de dosimétrie sont reproduits dans le tableau II. Nous avons fait quatre séries d'expériences, chacune portant sur tous les quatre récipients sphériques de grandeur différente. Dans chaque série d'expériences, après avoir effectué un nombre suffisant de mesures pour déterminer la vitesse d'oxydation en absence du chlorure, nous ajoutions dans l'un des récipients des quantités suffisantes de chlorure de sodium pour atteindre la concentration millimolaire. Dans aucun cas, nous n'avons observé de changement significatif de la vitesse d'oxydation à la suite de cette addition.

Les pertes relatives d'énergie des particules β au travers des parois d'une série de récipients de forme semblable sont proportionnelles à leur rapport relatif surface-volume [25] ; pour une sphère, ce rapport est égal à 3/r., si r désigne le rayon. Ainsi, en portant les rendements apparents observés dans les quatre récipients sphériques en fonction de l'inverse du rayon (fig. 1) et en extrapolant à zéro, nous obtenons la valeur de G en ions ferriques pour une solution contenue dans un récipient de taille infinie. Dans notre travail, les rendements apparents étaient obtenus pour chaque récipient, dans chacune des séries, en appliquant la méthode des moindres carrés aux résultats d'au moins sept mesures de concentration d'ions ferriques effectuées à des temps différents après la préparation de la solution. On prenait alors les moyennes des valeurs apparentes de G pour chaque récipient, en affectant le résultat de chaque expérience d'un coefficient inversement proportionnel à son écart moyen. Ces moyennes apparaissent dans le tableau II, avec leur propre écart moyen. Tous nos résultats sont corrigés pour tenir compte de la décroissance du ^{32}P pendant l'irradiation, en multipliant les concentrations ferriques observées par le facteur $\frac{\lambda t}{(1 - e^{-\lambda t})}$ où λ est la constante de décroissance du ^{32}P et t le temps écoulé depuis le début de l'irradiation. Nous donnons, en bas du tableau II, la valeur finale de G corrigée en tenant compte des pertes par les parois et calculée par extrapolation à l'aide de la méthode des moindres carrés en supposant qu'il existe une relation linéaire entre le rapport surface-volume et les pertes par les parois. Pour obtenir les écarts moyens des valeurs moyennes pour chaque récipient et les écarts moyens des résultats finaux, nous avons utilisé les procédés statistiques usuels [28]. A l'écart moyen du résultat final, il faut ajouter les limites d'erreurs dues au comptage absolu des solutions standard de ^{32}P, N.P.L., ce qui donne un nombre final de 15,4 ± 0,8.

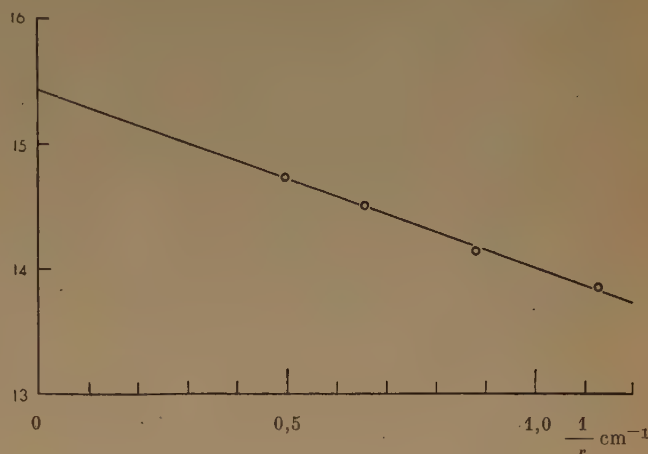


Fig. 1. — Rendement apparent en ions ferriques produits par du ^{32}P dissous, dans une solution sulfurique 0,8 N, en fonction de l'inverse du rayon du ballon.

TABLEAU II

Valeur de G. pour la production d'ions ferriques par les particules β du ^{32}P. — Toutes les solutions titraient initialement environ 1 mM en ions ferreux, 0,8 N en acide sulfurique, et étaient en équilibre avec l'air.

	Val. apparente moyenne de G	Ecart moyen	Rayon du ballon, cm
Ballon n° 1 ...	13,86	± 0,25	0,89
Ballon n° 2 ...	14,15	± 0,22	1,14
Ballon n° 3 ...	14,51	± 0,23	1,53
Ballon n° 4 ...	14,74	± 0,22	2,03
Extrapolat. au rayon infini	15,43	± 0,31	∞

La pente de la courbe de la figure 1 peut être comparée à celle calculée d'après les formules théoriques de RICHARDS et RUBIN ([25]) et utilisées par HARDWICK pour corriger les résultats de ses expériences pour les pertes par les parois. RICHARDS et RUBIN ont donné deux formules pour représenter les pertes d'énergie à travers les parois d'un récipient comme une fraction de l'énergie totale dissipée par un émetteur β qui serait dissous de façon homogène dans le récipient qu'elles délimitent. Ces formules étaient RS/8 V et RS/6 V pour des électrons d'énergie respectivement supérieure et inférieure à 2 mc^2 ; S et V sont les surfaces et les volumes des récipients et R un « parcours moyen effectif » des particules β émises à l'intérieur. En utilisant la première formule pour la fraction du spectre β du ^{32}P relative aux énergies supérieures à 1 MeV et la seconde pour celle relative aux énergies inférieures à 1 MeV, nous obtenons des données de la figure 1 une valeur effective de R de 1,94 mm. Nous avons calculé une valeur du parcours moyen des électrons du ^{32}P dans l'acide 0,8 N à partir de notre spectre théorique en nous servant de la relation de KATZ et PENFOLD pour la fonction parcours-énergie des particules β dans l'aluminium ([29]). Nous sommes passés du parcours dans l'aluminium à celui dans une solution d'acide diluée en utilisant l'expression de BETHE-BLOCH ([30]) et la valeur finale était alors de 2,1 mm. L'accord entre cette valeur et le nombre observé est aussi bon qu'un traitement théorique si simplifié pouvait le laisser prévoir, puisque l'on néglige, par exemple, un facteur aussi important que le « back-scattering » à l'interface eau-verre.

DISCUSSION

L'accord entre la valeur de G que nous avons trouvée pour ce système irradié avec des particules β et les valeurs obtenues par les méthodes calorimétriques ([1], [2]) et de courants ioniques ([3], [4]) confirme la valeur de G = 15,5 à 16,0 pour l'utilisation de ce dosimètre pour des électrons d'énergie supérieure à 200 KeV. Si nous acceptons pour W la valeur de 32,5 eV comme énergie de formation d'une paire d'ions dans l'air traversé par des électrons, valeur actuellement admise dans les milieux radiologiques pour des électrons d'énergie supérieure à 8 KeV ([23]), toutes les déterminations de ce rendement par chambre d'ionisation donnent une valeur trop élevée. En augmentant la valeur de W jusqu'à 34,5-35 eV, les expériences avec des chambres d'ionisation de HOCHANADEL et GHORMLEY ([1]), celles de WEISS, BERNSTEIN et KUPER ([7]) apparaissent en accord avec les autres valeurs, en même temps que le rendement obtenu par CORMACK et ses collaborateurs ([6]) avec le rayonnement du ^{60}Co descend à environ 16,7 et celui de RIGG, STEIN et WEISS ([5]) à 16,4 ± 0,8 ([31]). Il faut rejeter pour le moment les autres expériences avec des chambres d'ionisation ([6]) comme étant sujettes aux erreurs que nous allons examiner ci-dessous. Il s'ensuit que l'étude de la dosimétrie avec du sulfate ferreux en utilisant des chambres d'ionisation confirme la valeur de W avancée par VALENTINE ([32]) pour les électrons (35,0 ± 0,5) et plaide en faveur de l'augmentation de la valeur de 32,5 eV.

L'autre paramètre physique utilisé pour le calcul des pertes d'énergie à partir des courants observés dans les chambres d'ionisation à savoir le pouvoir d'arrêt de la matière des parois de la chambre, par rapport à l'air, désigné généralement par S_e, est moins criticable. Dans une étude théorique de S_e en fonction de la distribution énergétique des électrons dans une chambre d'ionisation soumis au rayonnement γ du radium, LAURENCE ([33]) donne des paramètres dont on peut tirer une valeur de S_e pour le polystyrolène, matériau couramment utilisé comme paroi des chambres modernes, soit 1,035 ([34]). Cette valeur s'accorde bien avec la valeur 1,04 que WEISS et ses collaborateurs ([7]) ont obtenue pour des rayons X à pic de 2 MeV, en utilisant l'équation relativiste de BETHE pour la perte d'énergie linéaire par les électrons ([30]). L'utilisation de cette équation nécessite la connaissance du potentiel moyen d'ionisation du polystyrolène que les auteurs déterminent d'une part théoriquement, en appliquant la règle d'additivité de BRAGG aux potentiels moyens d'ionisation des éléments constituants, et d'autre part expérimentalement en comparant le comportement sous irradiation du polystyrolène avec celui de l'aluminium dont le potentiel moyen d'ionisation est bien connu. Ils adoptèrent la valeur de 128 KeV pour l'énergie moyenne des électrons secondaires créés dans le polystyrolène par les rayons X. Les corrections de polarisation sont faibles pour des rayons X et γ au-dessous de 1 MeV ([34], [35]), si bien que nous pouvons considérer S_e comme connu à 1 % près, et par conséquent ne pouvant pas constituer une sérieuse source d'erreurs appréciable dans la dosimétrie relative aux rayons X et γ de cette énergie. Les sources d'erreurs que l'un d'entre nous et d'autres ont dégagées dans les travaux plus anciens effectués avec les chambres d'ionisation sont de trois ordres :

1. des erreurs géométriques introduites par utilisation des chambres d'ionisation trop près de la source d'irradiation. Elles sont en particulier importantes dans les expériences antérieures de l'un d'entre nous et de HARDWICK ([5]), mais peuvent également se manifester à des échelles moindres dans d'autres travaux et, étant donné les difficultés de faire des

TABLEAU III

Rendement de l'oxydation du sulfate ferreux sous rayonnement de nature différente

Nature du rayonnement	Auteurs	Valeur de G en ions ferriques	Densité ionique primaire linéaire init. du rayonn. ions/μ dans l'eau	Méthode de mesure de l'énergie
$B^{10}(n, \alpha)Li^{7}$	MacDonell et Hart (42)	4.2 ± 0.4	8.000	calculée à partir des sections efficaces des neutrons.
Po^{210} α	Miller et Wilkinson (41)	5.8 ± 0.6	5.000	ionisation : source externe.
Po^{210} α	Miller et Wilkinson (41)	6.0 ± 0.4	2.000	ionisation : source externe.
$Li^{6}(n, \alpha)H^{3}$	MacDonnell et Hart (42)	5.2 ± 0.5	1.500	calculée comme ci-dessus.
Po^{210} α	MacDonell et Hart (42)	6.2 ± 0.2	1.200	compteurs : source interne.
Po^{210} α	Haissinsky et Anta (43)	6.0	1.200	ionisation : source interne.
neutrons rapides.	Flanders et coll. (44)	6.15	900	ionisation.
α 5-35 MeV	Schuler et Allen (45)	6 — 9.5	250-1.000	courant ionique.
d6-18 MeV	Schuler et Allen (45)	9.4 — 11.9	60-150	courant ionique.
H^{3} β	MacDonnell et Hart (42)	12.9 ± 0.2	50	compteurs et densité de gaz.
H^{3} β	Hardwick (46)	12.7	50	compteurs.
X, 200 kVp	Farmer et coll. (31)	16.4 ± 0.8	10	ionisation.
Co^{60} γ	Hochanadel et Ghormley (1)	15.6 ± 0.3	4	calorimétrie.
Co^{60} γ	Hochanadel et Ghormley (1)	15.5	4	ionisation.
Co^{60} γ	Cormack et coll. (6)	16.7	4	ionisation.
Co^{60} γ	Lazo et coll. (2)	15.8 ± 0.3	4	calorimétrie.
X, 1 MVp	Weiss et coll. (7)	15.9 ± 0.5	4	ionisation.
P^{32} β	Donaldson et Miller	15.4 ± 0.8	1.7	compteurs.
électrons 1 MeV..	Saldick et Allen (3)	15.9 ± 0.4	1.6	courant ionique.
électrons 1-1.5MeV	Wild et Williams (4)	15.8 ± 0.5	1.6	courant ionique.
électrons 2 MeV .	Saldick et Allen	15.6 ± 0.5	1.6	courant ionique.

corrections quantitatives (36), elles ne peuvent pas être complètement éliminées à moins d'effectuer les expériences à 50 cm et plus de la source dans des champs exempts des rayonnements mous de diffusion.

2. une erreur totale de 7 % dans l'étalonnage de la chambre d'ionisation standard N.P.L. pendant la période où certaines mesures étaient effectuées, comprenant une erreur géométrique de 3 % (37) et une erreur électronique de 4 % (38) ;

3. des erreurs introduites quand on néglige dans le cas des rayons X relativement mous, une contribution substantielle de perte d'énergie, par processus photoélectrique sur le soufre de l'acide sulfurique normalement utilisé (39). Pour couper court à ces difficultés, il est très recommandé de remplacer la concentration conventionnelle à 0,8 N de la solution acide par la concentration 0,1 N. Dewhurst a montré que le rendement ferrique est le même en solution d'acide sulfurique 0,1 N et 0,8 N irradiée au ^{60}Co et que, dans le premier cas, la composante photoélectrique est négligeable (13).

L'état actuel de la question du rendement de dosimétrie à sulfate ferreux avec les différents types de rayonnement est résumé dans le tableau III et schématisé sur la figure 2. Sur cette figure, les valeurs de G sont portées en fonction des densités ioniques linéaires initiales des rayonnements considérés · ces densités sont déduites des tableaux de Léa corrigés, si nécessaire, par l'expression de Bethe relative à la perte énergétique linéaire pour des particules de différentes charge et masse (40). Les résultats obtenus par la méthode de chambre d'ionisation ont

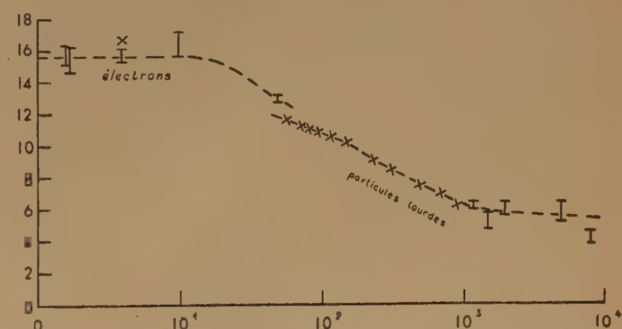


Fig. 2. — Rendement en ions ferriques en solution aérée sulfurique 0,8 N, en fonction de la densité ionique linéaire initiale du rayonnement utilisé. La partie de la courbe comprise entre 100 et 1.000 ions/μ est tracée d'après les données de la référ. 45.

été recalculés à partir de la valeur W = 34,5 eV. Dans les cas des émetteurs β, nous avons pris une densité ionique linéaire initiale correspondant à

l'énergie moyenne par désintégration. Malgré l'insuffisance du concept de densité ionique, la figure 2 constitue une indication pratique du comportement du système sulfate ferreux soumis aux rayonnements de différente nature. MACDONELL, HART ([42]) et l'un de nous ([41]) ont donné une interprétation de ce comportement en fonction du mécanisme de réaction tel qu'on l'envisage actuellement.

Les auteurs expriment leur reconnaissance à de nombreux autres travailleurs de cette même branche pour les échanges de résultats et d'idées et l'un d'entre nous (D. M. D.) remercie l'Université d'Edimbourg pour l'allocation d'une bourse des « Imperial Chemical Industries » grâce à laquelle ce travail fut effectué.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HOCHANADEL C. J. et GHORMLEY J. A. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.

(2) LAZO R. M., DEWHURST H. A. et BURTON M. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1370.

(3) SALDICK J. et ALLEN A. O. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 438.

(4) WILD W. et WILLIAMS T. F. — Communication privée, 31 janvier 1955.

(5) FRICKE H. et MORSE S. — *Phil. Mag.*, 1929, **7**, 129.
SHISHACOW N. A. — *Phil. Mag.*, 1932, **14**, 198.
TODD N. R. et WHITCHER S. L. — *A.E.C.U.*, 458 (U.S. Atomic Energy Commission).
MILLER N. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 79.
HARDWICK T. J. — *Can. J. Chem.*, 1952, **31**, 17.
RIGG T., STEIN G. et WEISS J. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **211**, 375.
MILLER N. — *Nature*, 1953, **171**, 688.
CHAPIRO M., EBERT M., BOAG J. W. et GRAY L. H. — *J. Chim. Physique*, 1953, **50**, 468.

(6) CORMACK D. V., HUMMEL R. W., JOHNS H. E. et SPINKS J. W. T. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 6. La valeur de G = 15,9 ± 0,1 donnée dans ce présent travail pour des irradiations au ^{60}CO a été recalculée et fixée à 17,7 : *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 162.

(7) WEISS J., BERNSTEIN W. et KUPER J. B. H. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1593.

(8) HARDWICK T. J. — *Can J. Chem.*, 1952, **30**, 39.

(9) DAVISON S., GOLDBLITH S. A., PROCTER B. E., KAREL M., KAN B. et BATES C. J. — *Nucleonics*, 1953, **11** (7), 22.

(10) DAVISON S. — Communication privée, 13 janvier 1954.

(11) HARDWICK T. J. — Communication privée, 21 août 1953.

(12) MILLER N. et WILKINSON J. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 50.

(13) DEWHURST H. A. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 1174.

(14) MILLER N. — *Disc. Faraday Soc.*, 1952, **12**, 110.

(15) DEWHURST H. A. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1329 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 905.

(16) ALEXANDER P. et FOX M. — *Nature*, 1952, **170**, 1022 ; *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 415.

(17) SELIGER H. H. et SCHWEBEL A. — *Nucleonics*, 1954, **12** (7), 54.

(18) PERRY W. E. — Communication privée, 9 décembre 1954.

(19) MARINELLI L. D., BRINCKERHOFF R. F. et HINE G. H. — *Rev. Mod. Phys.*, 1947, **19**, 25.

(20) HOLLAENDER J. M., PERLMAN I. et SEABORG G. T. — *U.C.R.L.*, 1928. U.S. Atomic Energy Commission.

(21) *Tables for the analysis of beta-spectra*, N.B.S. Applied Mathematics Series n° 13, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C. 1952.

(22) ZUMWALT L. R., CANNON C. V., JENKS G. H., PEACOCK W. C. et GUNNING L. M. — *Science*, 1948, **107**, 47.

(23) GRAY L. H. — *Brit. J. Radiology*, 1949, **22**, 677.

(24) CASWELL R. S. — *Phys. Revue*, 1952, **86**, 82.

(25) RICHARDS P. I. et RUBIN B. A. — *Nucleonics*, 1950, **6** (6) **42**.

(26) WESTERMARK T. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 573.

(27) SHELINE R. K., HOLTZMANN R. B., et FAN C. Y. — *Phys. Rev.*. 1951, **83**, 919.
JENSEN E. N., NICHOLS R. T., CLÉMENT J. et POHM A. — *Phys. Revl*, 1952, **85**, 112.

(28) MARGENAU H. et MURPHY G. M. — *Mathematics of Physics and Chemistry*, Van Nostrand, N.Y., 1re éd., 1943, 487-502.

(29) KATZ L. et PENFOLD A. S. — *Rev. Mod. Phys.*, 1952, **24**, 29.

(30) SEGRÉ E. — *Experimental Nuclear Physics*, John Wiley and Sons, N.Y., 1953, vol. I, 1re éd., 254.

(31) FARMER F. T., RIGG T. et WEISS J. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 3285.

(32) VALENTINE J. M. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **211**, 75.

(33) LAURENCE G. C. — *Can. J. Res.*, 1937, A **15**, 67.

(34) WHYTE G. N. — *Nucleonics*, 1954, **12** (2), 18.

(35) STERNHEIMER R. M. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 851.

(36) DYNE P. J. — Communication privée, le 9 février 1955.

(37) KEMP L. A. W. et HALL S. M. — *Brit. J. Radiol.*, 1954, **27**, 219.

(38) WYCKOFF H. O., ASTON G. H. et SMITH E. E. — *Brit. J. Radiology*, 1954, **27**, 325.

(39) TODD et WHITCHER ([5]) ; FARMER ([31]).

(40) SEGRÉ ([30]), pages 167-168 — LEA. *Actions of Radiations on living Cells*, Cambridge University Press, 1946, 1re édit. chapitre I.

(41) MILLER N. et WILKINSON J. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 690.

(42) MACDONELL W. R. et HART E. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2121.

(43) HAISSINSKY M. et ANTA M. C. — *Comptes rendus*, 1953, **236**, 1161.

(44) HOWARD-FLANDERS P. — Communication privée, le 8 février 1955.

(45) SCHULER R. H. et ALLEN A. O. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 507.

(46) HARDWICK T. J. — Communication privée, juin 1953.

DISCUSSION

M. Cottin. — En rapport avec ce que vient de dire le Docteur MILLER à propos de la variation du rendement du sulfate ferreux pour les rayonnements de différentes énergies, je voudrais parler des déterminations que nous faisons actuellement, M. LEFORT et moi-même, sur le rendement du sulfate ferreux irradié par des rayons X mous.

Le tube à rayons X que nous possédons au laboratoire est un tube BAUDOIN démontable fonctionnant sous une tension de 33 kV. Le rayonnement émis par un tube de ce type présente les avantages suivants : le parcours dans l'air des électrons secondaires étant faible, il est possible de mesurer dans une chambre absolue toute l'ionisation produite par ce rayonnement. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte du pouvoir d'arrêt des parois de la chambre.

La seule incertitude dans les calculs de l'énergie absorbée dans l'air réside dans la valeur de l'énergie W nécessaire à la formation d'une paire d'ions.

Nous avons utilisé la chambre absolue de ROGOZINSKI (*). Cette chambre a la particularité d'avoir une électrode de mesure dont on peut faire varier les dimensions. Les avantages d'une telle chambre sont : l'élimination des effets de distorsion des lignes de forces du champ électrique et la possibilité d'évaluer avec précision l'ionisation produite dans un volume d'air aussi petit que l'on veut.

Le courant d'ionisation produit était mesuré par un galvanomètre de grande sensibilité étalonné avant chaque détermination.

Les solutions de $FeSO_2$ 5.10^{-3} M en milieu H_2SO_4 0,1 N étaient irradiées dans les mêmes conditions géométriques que la mesure de l'ionisation dans l'air.

Le coefficient d'absorption dans l'eau a été mesuré à l'aide d'un dispositif permettant de réaliser des couches de liquide variant de quelques centièmes de millimètres à quelques millimètres.

Les déterminations du rendement G du sulfate ferreux ont été faites avec un rayonnement émis par une anticathode de Mo. L'énergie des photons était d'environ 10 KeV (λ moyen 1,15 Å).

Les valeurs obtenues sont :

$$G = 14{,}8 \pm 0{,}8 \text{ pour } W = 32{,}5 \text{ eV.}$$

$$G = 14{,}15 \pm 0{,}75 \text{ pour } W = 34{,}0 \text{ eV. (**).}$$

Ces déterminations permettent de compléter la courbe présentée par le Docteur MILLER. Il semble bien que le rendement G du sulfate ferreux commence déjà à décroître pour des rayonnements dont la densité d'ionisation primaire est égale à environ trente ions/μ dans l'eau (10 KeV).

Nous poursuivons actuellement des déterminations en utilisant une anticathode de Cu, dont le rayonnement est d'environ 8 KeV (longueur d'onde de 1,54 Å pour la raie Kα).

M. A. J. Swallow. — *Introduction.* — Actuellement, le meilleur dosimètre chimique semble être le sulfate ferreux ammoniacal en solution acide sulfurique, saturée d'air (1). Ce dosimètre est très utilisé en chimie des radiations et en radiobiologie, ce qui rend son étalonnage assez important. Malheureusement, il n'y a pas accord sur la valeur absolue du rendement de l'oxydation. Il nous semblait donc désirable d'obtenir un étalonnage qui utilise les techniques les plus sûres. Dans cette étude, l'oxydation était mesurée en déterminant le rendement des ions ferriques par mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde de 304 mμ. La dose délivrée était déterminée avec une chambre d'ionisation VICTOREEN. Ces méthodes ont déjà été beaucoup étudiées.

Résultats expérimentaux. — Le rayonnement était produit par un appareil de rayons X de radiothérapie NEWTON-Victor MAXIMAR. Le rayonnement était délivré à travers une enveloppe de cire à l'intérieur de laquelle la cuve à irradiation ou la chambre d'ionisation VICTOREEN était située. La distance entre le foyer de l'appareil des rayons X et le centre de la cuve d'irradiation était 44,3 cm afin que le champ fut relativement homogène. Néanmoins, on a mesuré les courbes isodoses et fait la correction nécessaire.

La dose était mesurée à l'aide d'une chambre d'ionisation VICTOREEN de 100 calibré par le National Physical Laboratory contre leur nouvelle chambre d'ionisation standard (2). En faisant le calcul de l'énergie absorbée par la solution, on a pris la valeur de 0,24 A comme longueur d'onde effective au niveau de la cuve. En utilisant de l'acide 0,1 N au lieu de 0,8 N, la contribution propre de l'acide sulfurique était rendue négligeable.

On a fait une détermination absolue du coefficient d'extinction des ions ferriques dans l'acide sulfurique dilué. Des mesures étaient obtenues au moyen de deux spectrophotomètres de marques différentes. Ces mesures ont donné des résultats identiques. L'étalonnage d'un de ces spectrophotomètres a été vérifié avec un témoin de nitrate de potassium (3).

On a trouvé que le coefficient de température du coefficient d'extinction était de 0,7 % par degré, en accord avec les résultats déjà publiés (4). Dans l'acide sulfurique 0,1 N, le coefficient d'extinction des ions ferriques pour la longueur d'onde de 304 mμ est 2.115 $\pm$ 20 et dans l'acide sulfurique 0,8 N, 2.094 $\pm$ 20 (20° C).

On a pris soin qu'aucune impureté n'influence le rendement. Aucun effet sur les résultats n'était produit par l'utilisation de marques différentes d'acide sulfurique et de sulfate ferreux ammoniacal. On s'est servi comme indication de la présence d'impuretés, de l'effet du chlorure de sodium sur les résultats.

Une comparaison entre des cuves d'irradiation en Distrène (polystyrène) et en plexiglass (polyméthylméthacrylate) a montré que les résultats obtenus avec le plexiglass étaient entièrement valables, tandis que ceci n'était pas le cas pour le distrène. On a vérifié plus avant le bon comportement des cubes de plexiglass en comparant les rendements obtenus dans des cuves et de plexiglass pour l'oxydation du sulfate ferreux produits par les rayons γ de Co^{60}. Ayant fait une petite correction pour l'effet de paroi, on a trouvé des résultats identiques.

Le résultat de cette détermination est : G = 15,3 $\pm$ 0,8 ions ferriques produits par 100 eV absorbés par la solution, si W pour l'air est 32,5 eV/paires d'ions où G = 14,2 $\pm$ 0,8 si W est égal à 35.

Ce travail a été effectué en collaboration avec M. HAYBITTLE et Miss SAUNDERS de l'Addenbrooke's Hospital, Cambridge et les détails complets seront publiés lorsque le travail actuellement en cours avec des rayonnements d'autre qualité sera terminé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MILLER N. et WILKINSON J. — *Discuss. Farad. Soc.*, 1952, **12,** 50.
(2) WYCKOFF H. O., ASTON H. G. et SMITH E. E. — *Brit. J. Radiol.*, 1954, **27,** 325.
(3) LEY H. et VOLBERT F. — *Z. Phys. Chem.*, 1927, **130,** 308. VANDENBELT J. M., FORSYTH J. et GARRETT A. — *Ind. Eng. Chem. An. Ed.*, 1945, **17,** 235.
(4) WILD W. — *Discuss. Farad. Soc.*, 1952, **12,** 113. DEWHURST H. A. — *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49,** 1174. RIGG T., TAYLOR W. et WEISS J. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22,** 575.

M. Hardwick. — Il est difficile d'éliminer les impuretés organiques des radioisotopes purifiés par échange d'ions. En chauffant avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique environ 1 heure à 150° C, on n'a pas réussi à enlever complètement les contaminations organiques.

Récemment, nous avons mesuré les constantes de vitesse relatives des réactions :



$$OH + Cl^- \rightarrow OH^- + Cl \qquad (1)$$



$$OH + RH \rightarrow H_2O + R \qquad (2)$$

et en général k_2 est environ cent fois plus grand que k_1, de sorte qu'il est peu probable que les ions chlorure en concentration mM éliminent la réaction (2) si les impuretés organiques sont présentes en concentration de 1 à 2 micromole/litre.

D'autre part, selon des expériences faites à Chalk River sur l'énergie moyenne nécessaire pour produire une paire

---

(*) A. ROGOZINSKI, *Journ. Radiol. Electrologie*, 1935, **10,** 693.

(**) Valeur moyenne des dernières déterminations de EMERY citées par L. H. GRAY (*Actions chimiques et biologiques des radiations*, 1955, **1,** 42. Edit. Masson, Paris).

d'ions dans l'air avec les rayons β du tritium, la valeur de W se trouve comprise entre 35 et 36,5 eV/paire d'ions.

M. Gray. — Je désirerais apporter un appui aux arguments du Docteur Miller en ce qui concerne l'énergie moyenne nécessaire pour produire une paire d'ions dans l'air. D'après des considérations de physique pure, je pense que la meilleure estimation que l'on puisse donner actuellement pour l'énergie dissipée dans l'air par paire d'ions pour les rayons X durs ou les rayons γ est aux environs de 33,5 à 34 eV. J'ai moi-même pris 32,5 et n'ai pas changé cette valeur parce que plusieurs laboratoires sont en train de redéterminer ce paramètre en ce moment. J'aimerais trouver une valeur basée sur une détermination soigneuse de la même quantité d'énergie par calorimétrie et par ionisation, mais cela est une entreprise difficile s'il s'agit d'améliorer de façon notable les estimations habituelles de W pour lesquelles l'erreur ne dépasse probablement par 3 %.

Je suis tenté d'attacher un grand poids aux valeurs de W obtenues en mesurant l'ionisation produite par le flux β ou γ d'une source radioactive dont l'intensité en curies et le schéma de désintégration sont très bien connus. Plus loin, on donne quelques résultats obtenus de cette façon, par le Docteur Emery qui seront probablement publiés prochainement par le comité britannique des unités radiologiques. Les intensités de parties aliquotes d'échantillon de chacun des isotopes spécifiés dans le tableau ont été mesurées au compteur β.4π ou par comptage βγ en coïncidence dans plusieurs laboratoires anglais. L'ionisation due aux rayonnements β ou γ d'une autre partie aliquote était mesurée par le Docteur Emery.

Isotope	Rayonn. mesuré	Energie moy. des électrons compt. ou des rayons	Limite des valeurs de W en eV	
			Comptage	Coïncidence
^{24}Na		1,205	32,1-32,6	33,1-33,9
^{60}Co		0,592	32,1-34,2	34,3-34,8
^{198}Au ...		0,136	32,5-33,8	33,8-35,0
^{131}I		0,135	32,5-34,4	33,0-33,9
^{32}P		0,695	34,0-34,4	
Limites extrêmes			32,1-34,4	33,0-35,0
Valeur probable....			33,9 ± 1	

La valeur de W pour les particules α (∼ 5 MeV) est probablement un peu supérieure à 35 eV. Si la variation de W avec le TEL est réelle, comme je le crois, on devrait s'attendre à trouver pour les particules β du tritium une valeur de W un peu plus grande que pour les rayons γ durs.

M. Alexander. — Puisque maintenant l'on révise la valeur de W pour les électrons, cela signifie-t-il que la différence entre W (électron) et W (particules lourdes disparaît ? ou bien W (particules lourdes) augmente-t-il aussi ?

M. Gray. — Je pense que la meilleure estimation de l'énergie moyenne dissipée par une particule α de 5 MeV pour créer une paire d'ions dans l'air reste un peu supérieure à 35 eV et qu'il y a ainsi une variation réelle de W_{air} quand le TEL croît, depuis 33,5 pour les électrons très rapides jusqu'à 35 pour les particules α.

M. Miller. — Les résultats donnés par Cottin et Lefort et par Swallow apportent de nouvelles informations utiles et ne nécessitent pas de commentaires. En ce qui concerne l'utilisationde récipient de polystyrène, ceci dépend de toute évidence de l'origine du polymère et de son contenu en monomère non transformé en initiateur de la polymérisation,etc... Autrefois, nous avons fait un certain nombre d'expériences avec des récipients contenant ou non des copeaux de polystyrène sans détecter aucune différence dans le rendement, mais cela ne veut pas dire que tout le monde aurait autant de chance.

En rapport avec les remarques du Docteur Hardwick, j'ai échangé quelques lettres avec le Docteur Dyne et je suis de son avis avec ses conclusions selon lesquelles les chambres utilisées par Hardwick et par moi étaient sujettes à des erreurs géométriques ; bien que ses calculs soient simplifiés et ne puissent pas facilement être perfectionnés, comme il serait certainement le premier à l'admettre.

Je suis heureux d'entendre les données récentes rapportées par le Docteur Gray et aussi de voir que les physiciens sont disposés à accepter une valeur de W plus proche de 34 que de 32,5 eV. Des données supplémentaires s'accumulent sur ce sujet et je suis content à ce propos que le Docteur Burton accepte ma suggestion de citer les derniers résultats de Schuler et Allen, sur le rendement ferrique avec des électrons de 2 MeV, obtenu selon une méthode perfectionnée de mesure de l'accumulation des charges. Leur valeur de G est de 15,45 ± 0,11, avec les plus faibles limites d'erreur reportées jusqu'ici.

En ce qui concerne la figure 2 de notre article, je voudrais faire remarquer que nous avons utilisé une échelle différente de celle du Docteur Gray. Pour la plupart des points un facteur de conversion d'environ 10 suffit pour comparer les résultats, mais pour les points obtenus avec les émetteurs β comme ^{32}P et ^{3}H, les points seraient déplacés vers la droite en utilisant les conventions du Docteur Gray, et la discontinuité entre les électrons et les particules lourdes deviendrait plus marquée. Evidemment, les paramètres utilisés dans les deux cas sont assez grossiers et des perfectionnements théoriques sont nécessaires avant que le rendement ferrique puisse être prédit à partir d'une telle figure pour n'importe quel type de rayonnement.

EFFETS ACCÉLÉRATEURS OU INHIBITEURS DES HYDROCARBURES EN SOLUTION AQUEUSE SUR L'OXYDATION DE $FeSO_4$ PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS. I.

par C. VERMEIL

Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 25-2-55

SOMMAIRE

Ces effets ont été étudiés quantitativement dans le cas du cyclohexane et du benzène à saturation dans H_2SO_4 0,8 N. On observe un effet variable avec la concentration initiale en ions Fe^{++}, l'intensité du rayonnement et la dose absorbée. La présence d'oxygène détermine complètement la nature de la éaction chimique induite par les rayons X et γ.

Les mêmes effets ont été mis qualitativement en évidence dans le cas des hydrocarbures suivants :

— saturés à chaîne droite : $C_{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18}$;
— saturés à chaîne ramifiée : isopentane isohexane, diméthylbutane ;
— saturés cycliques : cyclopentane, méthylcyclopentane ;
— aromatiques : toluène, o-xilène, éthylbenzène, isopropylbenzène, *n*-butylbenzène, sec-butylbenzène, tert-butylbenzène.

Avec les rayons α, en présence d'air et de cyclohexane, on observe les mêmes effets qu'aux rayons X et γ. En absence d'air au contraire, on observe une oxydation, avec un rendement plus faible que lorsque le fer est seul en solution.

Il a été signalé, à plusieurs reprises, que les substances organiques augmentaient les transformations induites par les rayonnements ionisants dans les solutions minérales aqueuses. Leur action sur les solutions acides de $FeSO_4$ a été signalée tout d'abord par Harker (1), Dewhurst (2) a étudié l'influence des alcools, Hart (3) celle de l'acide formique. En collaboration avec M. Haissinsky et M. Cottin (4, 5), nous avons montré que le phénomène avait lieu également avec les hydrocarbures : nous avons pu montrer, en outre, que l'influence de ces corps était inversée pour de fortes doses d'énergie ; après l'augmentation initiale du rendement d'oxydation, on observe une importante inhibition. La même substance peut ainsi, selon les conditions d'irradiation, sensibiliser la radio-oxydation ou protéger la solution ferreuse irradiée.

Des rendements initiaux particulièrement élevés avaient été obtenus dans le cas du cyclohexane et du benzène ; on sait, par ailleurs, que l'action des rayonnements sur les solutions aqueuses de benzène a fait l'objet de nombreux travaux. D'autre part, leur action dans le cas qui nous intéresse peut être rapprochée des résultats rapportés par Burton (6) pour leur radiolyse en phase gazeuse ou liquide par l'action directe de rayonnements variés. Ces différentes considérations nous les ont fait choisir pour une étude systématique.

I. — Conditions expérimentales.

La tension de vapeur élevée de ces deux corps, leur faible solubilité dans l'eau (pour le cyclohexane en particulier) pose un problème pratique pour des irradiations de longue durée : leur concentration diminue au cours du temps et devient bientôt

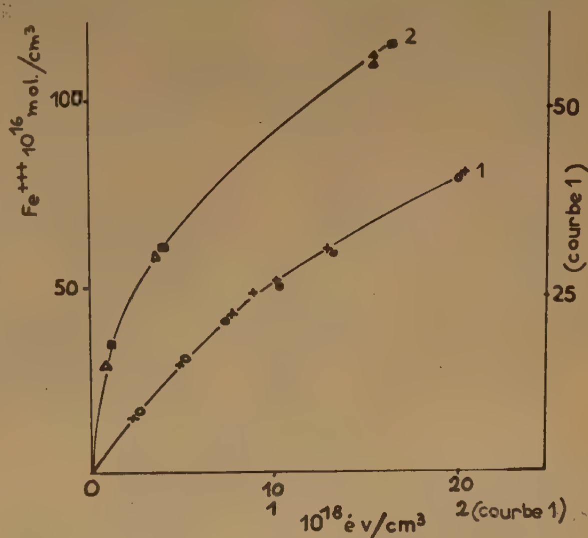


Fig. 1. — *Courbe* 1 : rayons X : 15,0.10^{18} eV/cm³/h; $[Fe^{++}]_0$ = 10^{-3} M + cyclohexane.

● 1 seule couche aqueuse saturée en cyclohexane
+ 2 couches.

Courbe 2 : rayons γ : 1,08.10^{18} eV/cm³/h ; $[Fe^{++}]_0$ = 5.10^{-3} M + cyclohexane. Variation de la surface de séparation des phases gazeuses et liquides.

△ tube large : diamètre 17,5 mm ;
■ tube rétréci : diamètre 1,8 mm.

négligeable. Pour obvier à cet inconvénient, les irradiations ont été effectuées en présence d'un excès d'hydrocarbure de telle sorte que la phase aqueuse en est saturée pendant toute la durée de l'irradiation. La figure 1 montre que, pour de courtes irradiations, l'oxydation mesurée dans la phase aqueuse saturée en cyclohexane n'est modifiée en rien par l'existence d'une couche organique. D'autre part, lorsque les deux couches sont en présence, l'agitation pendant l'irradiation ne change pas le rendement. En outre, le phénomène reste qualitativement le même avec des rayons γ dirigés parallèlement à la surface de séparation des deux couches, avec des rayons X perpendiculaires à cette même surface, et avec les rayons α du polonium distribué de façon homogène à l'intérieur de la phase aqueuse. On peut donc admettre que les résultats obtenus concernent uniquement la phase aqueuse, constamment saturée en hydrocarbure par la mince couche organique (0,1 cm^3) surnageante. En présence d'une telle couche, les résultats sont bien reproductibles, même pour de longues irradiations, si toutefois celles-ci ne sont pas interrompues de trop fréquentes coupures ; l'importance de ces interruptions est mise en évidence par la figure 2. On voit que, pour des doses correspondant à l'inhibition, elles ont pour effet d'augmenter l'oxydation, comme si l'interruption avait placé à nouveau le système dans ses conditions initiales.

Les expériences en présence d'air ont été effectuées à la pression atmosphérique à une température comprise entre 17° et 20°. La concentration en oxygène était pratiquement constante pendant toute la durée des irradiations. Pour s'assurer que la baisse du rendement n'était pas liée à la vitesse de diffusion de l'oxygène gazeux après consommation de la fraction initialement dissoute, on a irradié des tubes étranglés par un capillaire, de façon à réduire d'un facteur 100 la surface de séparation air-liquide cette réduction est sans effet sur l'oxydation (fig. 1);

Les rayonnements γ utilisés pour les irradiations provenaient tout d'abord de 400 millicuries de radium, puis de 27 curies de cobalt 60. Les rayons X, d'une énergie de 14 K.é.v., étaient émis par un tube à anticathode en molybdène. Le polonium a été utilisé comme émetteur α à l'intérieur de la solution irradiée ; il était préparé par dépôt électrolytique sur or selon une technique récemment mise au point au laboratoire (7).

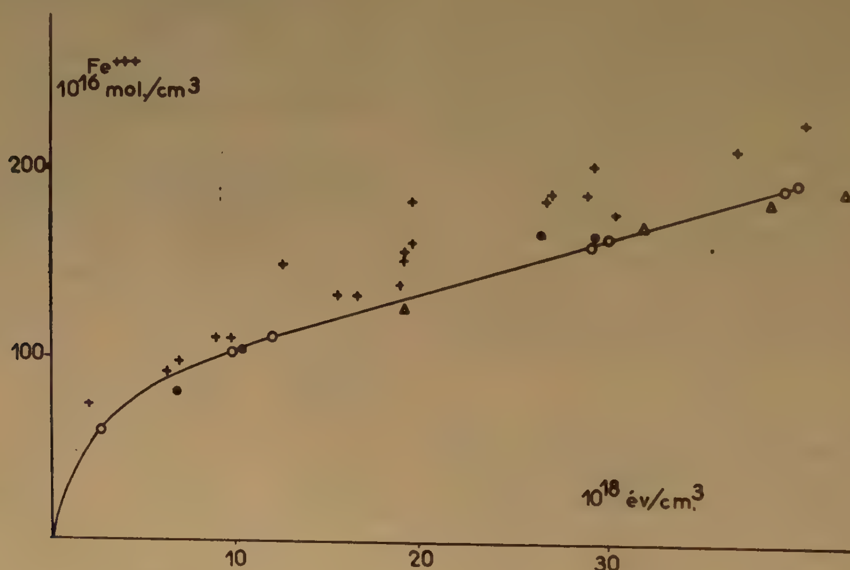


Fig. 2. — Rayons γ : $0{,}42.10^{18}$ $eV/cm^3/h$ $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + cyclohexane.
+ très nombreuses interruptions ;
○ sans interruption $[Fe^{+++}]_0 \# 0$;
△ sans interruptions $[Fe^{+++}]_0 = 1.10^{-3}$ M ;
● sans interruptions $[Fe^{+++}]_0 = 5.10^{-3}$ M.

L'énergie absorbée a été mesurée dans le cas des rayons X et γ par dosimétrie chimique à l'aide de $FeSO_4$ en admettant $G_{Fe^{+++}} = 20$. Les hydro-

carbures utilisés primitivement avaient été distillés au laboratoire ; d'autres échantillons à 99,9 % provenant de la Phillips Petroleum Company ont donné des résultats rigoureusement identiques aux premiers. La préparation des solutions et les techniques de dosage ont déjà été décrites dans une publication précédente ([9]). Toutes les irradiations ont été effectuées en milieu H_2SO_4 0,8 N.

2. — Résultats expérimentaux en présence d'air (rayons γ et X).

En présence de cyclohexane ou de benzène, le rendement G d'oxydation de Fe^{++} peut varier approximativement de 100 à 1 selon la concentration initiale en fer, l'intensité et la dose. Pour une intensité donnée, le rendement initial est d'autant plus élevé que la concentration initiale en Fe^{++} est faible ; la diminution consécutive est également marquée, de telle sorte que l'oxydation produite par l'irradiation d'une solution très concentrée est peu modifiée par la présence de benzène ou de cyclohexane (fig. 3) (*). Même lorsque l'oxydation est fortement inhibée, elle est totale pour une dose suffisamment élevée entre 5.10^{-4} M et 2.10^{-2} M. Nous avons pu montrer, par l'irradiation de mélanges $Fe^{++} + Fe^{+++}$ que l'inhibition n'était pas due à la réduction inverse des ions ferriques formés au cours de l'irradiation (fig. 2). L'allure des courbes d'oxydation en fonction de la dose est uniquement déterminée par la concentration initiale en ions Fe^{++}.

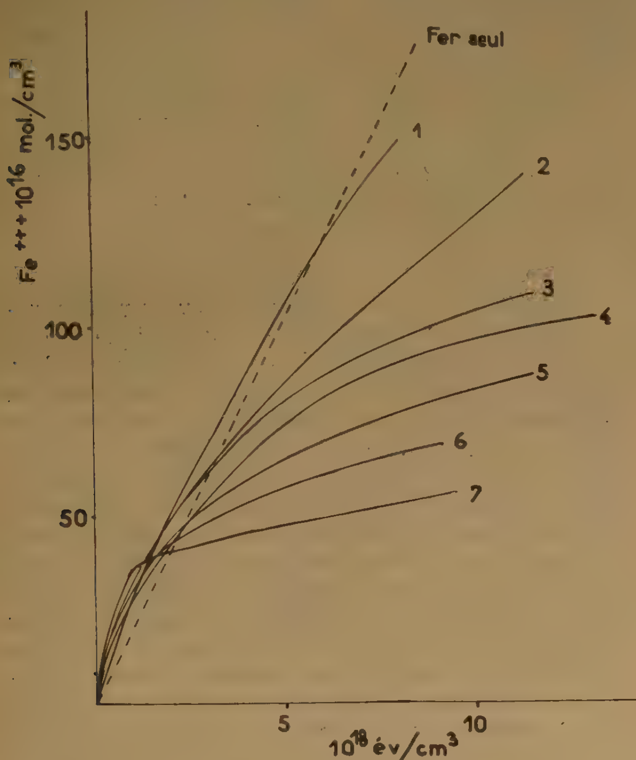


Fig. 3. — Rayons γ : $0,42.10^{18}$ eV/cm³/h ; + cyclohexane, diverses concentrations initiales en $[Fe^{++}]$.

(1) 2.10^{-2} M (4) 5.10^{-3} M (7) 1.10^{-3} M
(2) $1,5.10^{-2}$ M (5) 3.10^{-3} M
(3) 3.10^{-2} M (6) 2.10^{-3} M

Si, maintenant constante la concentration ferreuse initiale, on fait varier l'intensité de l'énergie absorbée en effectuant les irradiations à des distances variables de la source, on constate que ces variations ont peu d'influence sur le rendement initial. Par contre, elles

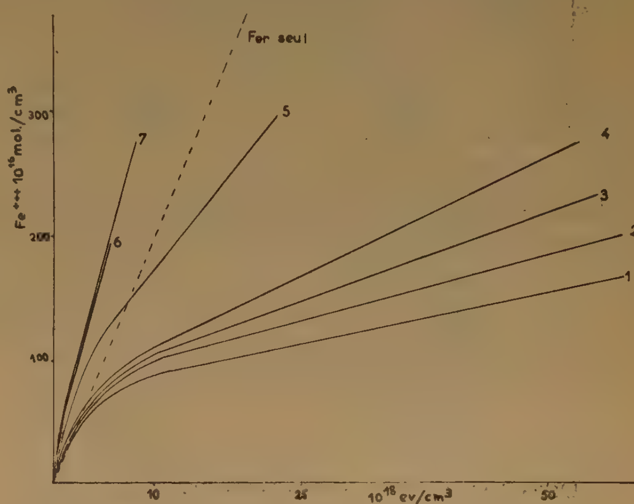


Fig. 4. — Rayons γ divers intensité ; $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + cyclohexane.

(1) $1,0.10^{18}$ eV/cm³/h
(2) $0,52.10^{18}$ eV/cm³/h
(3) $0,42.10^{18}$ eV/cm³/h
(4) $0,31.10^{18}$ eV/cm³/h
(5) $0,15.10^{18}$ eV/cm³/h
(7) $0,032.10^{18}$ eV/cm³/h
} cobalt 60.
(6) Rayons γ du radium : 0,023 et $0,006.10^{18}$ eV/cm³/h.

modifient beaucoup l'inhibition qui est d'autant plus marquée que l'intensité est plus forte, de telle sorte que, pour de faibles intensités, le rendement reste, jusqu'à complète oxydation, de beaucoup supérieur à celui du fer seul (fig. 4). Lorsque l'on fait varier également la nature de la source, les irradiations avec les rayons γ du radium conduisent à des résultats

(*) Ce fait a été également observé par Dewhurst et par Hart ; d'après nos propres expériences, ce résultat doit pouvoir être généralisé : les solutions de sel de Mohr utilisées pour la dosimétrie chimique sont moins sensibles aux impuretés si leur concentration en fer est élevée.

pratiquement identiques à ceux obtenus par irradiation au cobalt 60. Les rayons X donnent des résultats comparables, quoiqu'un peu différents, probablement à cause du gradient d'absorption de l'énergie à travers la solution : la figure 5 montre que, selon l'intensité utilisée, l'irradiation conduit, en présence de benzène, à une oxydation supérieure ou inférieure au cas où le fer est seul en solution.

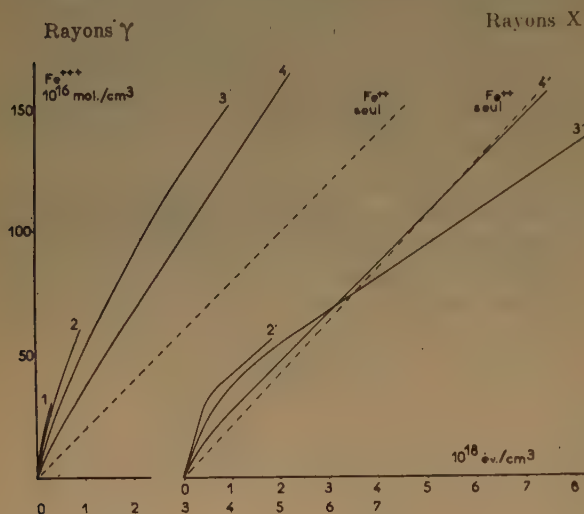


Fig. 5. — En présence de benzène. Rayons γ du radium : 0,02 et $0,006.10^{18}$ eV/cm³/he $[F^{++}]_0$.
(1) 5.10^{-4} M.
(2) 1.10^{-3} M.
(3) 5.10^{-3} M.
(4) 2.10^{-2} M.
Rayons X : $12,2.10^{18}$ eV/cm³/h $[Fe^{++}]_0$.
(2) 1.10^{-3} M.
(3) 5.10^{-3} M.
(4) 2.10^{-2} M.

Dans les expériences ci-dessus, la phase aqueuse était constamment saturée en hydrocarbure ; lorsque l'on diminue la concentration en benzène ou en cyclohexane, l'influence accélératrice est diminuée. L'importance de l'évaporation et la nécessité d'assurer une pression constante en oxygène ont limité cette étude aux courtes irradiations et aux rayons X, sans pouvoir modifier la concentration dans le cas de l'inhibition. La teneur en benzène des solutions diluées a pu être contrôlée par microdosage colorimétrique, à l'état de méta-dinitrobenzène [8] avant et après l'irradiation ; mais l'évaporation est trop importante pour que l'on puisse en tirer des renseignements sur la consommation en benzène. L'augmentation du rendement croît linéairement avec le logarithme de la concentration en cyclohexane ou en benzène jusqu'à une limite qui correspond approximativement à la saturation dans H_2SO_4 0,8 N (fig. 6). Rappelons que Dewhurst a observé la même relation : le rendement initial d'oxydation du fer est proportionnel au logarithme de la concentration en éthanol entre 10^{-4} M et 10^{-2} M. Hart, au contraire, trouve que le rendement initial est directement proportionnel à la concentration en acide formique.

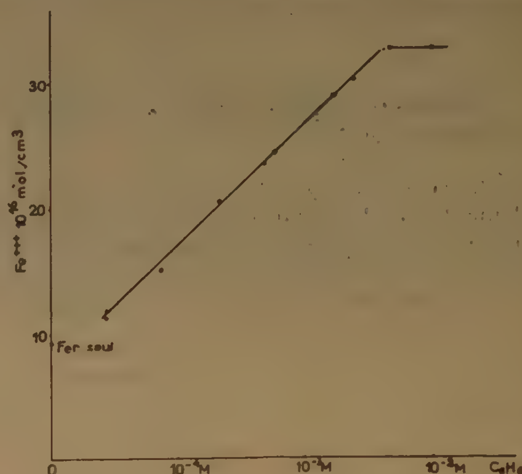


Fig. 6. — Rayons X, dose : $0,47.10^{18}$ eV/cm³ ; $[Fe^{++}]_0$ 10^{-3} M. Influence de la concentration en benzène.

L'influence de la concentration en oxygène n'a pas fait l'objet d'une étude systématique ; nous avons signalé précédemment [9] qu'en absence d'air, on observe aux rayons γ, avec le cyclohexane, la réduction presque complète de solutions ferriques 10^{-3} N, et avec le benzène un équilibre radiochimique. Il apparaît donc que la présence d'oxygène détermine complètement le sens de la transformation induite. Lorsque l'on irradie des solutions non dégazées, mais contenues dans des tubes scellés exactement au-dessus du niveau du liquide, on observe tout d'abord l'oxydation d'ions ferreux par l'oxygène présent initialement, puis la réduction presque complète des ions ferriques formés. Dans ce même travail, nous avions supposé la formation en présence d'air de peroxydes organiques ; nous n'avons pas jusqu'ici réussi à les mettre en évidence. Le chauffage immédiatement après l'irradiation de solutions ferreuses n'a pas modifié la quantité d'ions ferriques formés. On sait, par ailleurs, que la formation d'eau oxygénée par les rayons γ dans H_2SO_4 0,8 N est proportionnelle à la dose et indépendante de l'intensité (G = 2,2) ; ce rendement est, lui aussi, complètement perturbé par la présence de benzène ou de cyclohexane et dépend alors de l'intensité. Mais le dosage par l'iodure de potassium, selon la technique de Ghormley [10] ne renseigne que sur la

somme $H_2O_2 + RO_2H$. Nous n'avons pu, ni par polarographie, ni par cérimétrie à basse température, distinguer les peroxydes organiques de l'eau oxygénée.

Pour des concentrations ferreuses initiales égales ou inférieures à 5.10^{-4} M, on observe aux rayons X un effet prolongé très notable, pouvant atteindre 25 % du rendement 15 à 20 minutes environ après la fin de l'irradiation. Cet effet n'a pas été observé aux rayons γ, soit à cause du laps de temps nécessaire entre la fin de l'irradiation et le dosage, soit parce que la dose d'énergie absorbée par unité de temps est plus faible avec la source de rayons γ dont nous disposions.

3. Influence de la structure de l'hydrocarbure.

Nous avons limité notre étude au cas d'hydrocarbures (*) liquides pour ne pas avoir à modifier les conditions expérimentales ; d'autre part, nous n'avons pas poursuivi les expériences avec ceux qui, comme le xylène, la tétraline ou les dérivés éthyléniques, induisent déjà à l'air une oxydation non négligeable des ions ferreux. Lorsque les irradiations sont effectuées en présence d'hydrocarbures diffé-

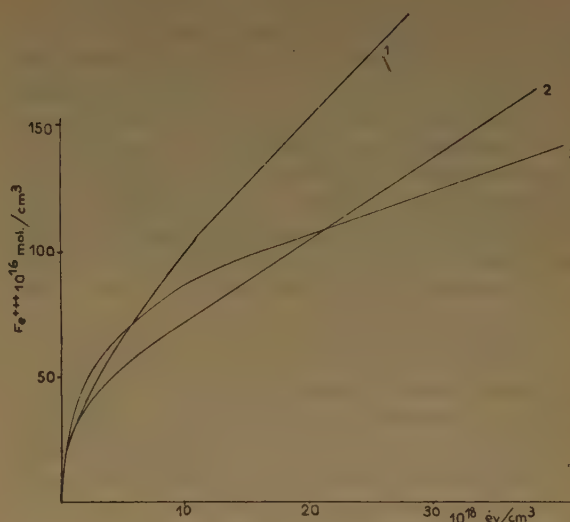


Fig. 7. — Rayons γ : $1{,}0.10^{18}$ eV/cm³/h ; $[Fe^{++}]_0$ 5.10^{-3} M.
1. Hexane.
2. Benzène.
3. Cyclohexane.

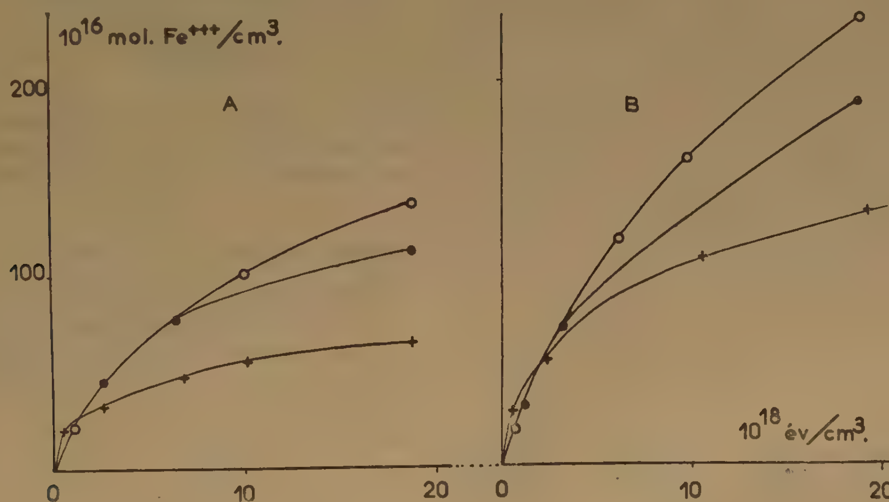


Fig. 8. — Rayons γ : $0{,}42.10^{18}$ eV/cm³/h ; $[Fe^{++}]_0$ 5.10^{-3} M.

Courbes A : ○ Pentane. ● Isopentane. + Cyclopentane.

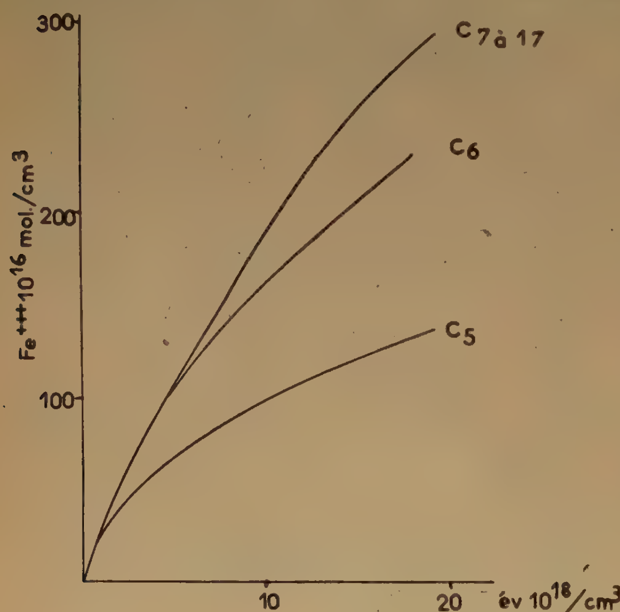
Courbes B : ○ Hexane et diméthyl butane. ● Isohexane et méthyl cyclopentane. + Cyclohexane.

rents, la concentration en corps organiques dans la phase aqueuse saturée peut varier beaucoup ; or, nous avons vu précédemment l'action de cette concentration sur l'augmentation du rendement. Il était donc à craindre que l'on ne puisse pas comparer entre eux les effets, à des concentrations différentes, de substances diverses. Les résultats semblent montrer toutefois que la solubilité intervient peu et d'une façon assez confuse dans l'ensemble du phénomène. La figure 7 compare les résultats obtenus

(*) Les différents hydrocarbures ci-dessous ont pu être étudiés grâce à l'obligeance de M. le Professeur LAFFITE (Faculté des Sciences, Paris) et de M. GLADEL (Institut des Pétroles) que nous tenons à remercier ici.

avec l'hexane, le cyclohexane et le benzène. Les rendements initiaux sont pratiquement identiques, mais chacun des trois hydrocarbures modifie assez différemment le cours de l'oxydation ; l'inhibition est la plus importante avec le cyclohexane, dont l'effet accélérateur est également le plus durable. La figure 8 montre les modifications apportées par la ramification de la chaîne pour les hydrocarbures aliphatiques en C_6. Le rendement initial est peu modifié, mais l'inhibition est d'autant plus prononcée que la ramification est importante. Le même effet se retrouve pour les alcanes en C_5.

Lorsque l'on fait varier le nombre de carbones, en gardant la chaîne saturée et linéaire, le rendement initial reste identique, mais l'inhibition est d'autant plus marquée que le nombre de carbones est petit. D'autre part, à partir de C_7 jusqu'à C_{17}, ils donnent des résultats identiques, aux erreurs d'expériences près (fig. 9).



Fif. 9. — Rayons γ $0{,}42.10^{18}$ eV/cm³/h ; $[Fe^{++}]_0$ 5.10^{-3} M. Rôle du nombre d'atomes de carbone.

Dans le cas d'hydrocarbures aromatiques, l'introduction d'une chaîne latérale modifie très notablement aussi bien l'accélération initiale que l'inhibition consécutive (fig. 10).

Je me bornerai ici à rapprocher ces résultats de ceux observés par DEWHURST avec les rayons γ : le rendement initial d'oxydation des ions Fe^{++} est d'autant plus élevé que le nombre de carbones (entre C_1 et C_8) de l'alcool aliphatique primaire est grand. La ramification fait diminuer ce rendement de telle sorte que l'alcool butylique tertiaire est pratiquement sans action. L'influence de la structure

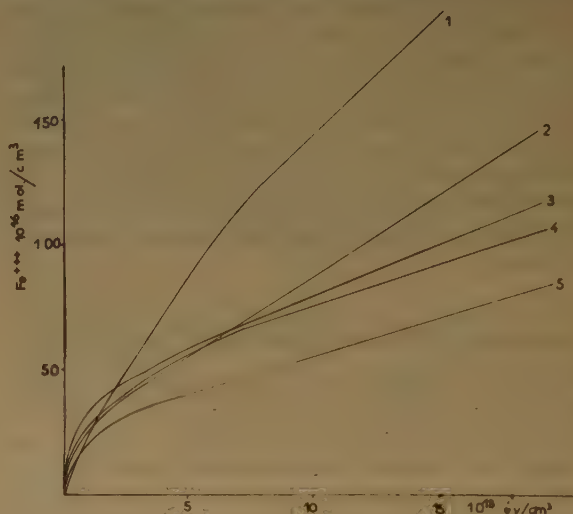


Fig. 10. — Rayons γ : $0{,}42.10^{18}$ eV/cm³/h ; $[Fe^{++}]_0$ 5.10^{-3} M.
(1) *n*-butyl et ter-butyl benzène.
(2) Isopropy-benzène.
(3) Benzène.
(4) Ethyl-benzène.
(5) Toluène.

sur l'oxydation des hydrocarbures a été étudiée par HINSHELWOOD et ses collaborateurs [11]. Nous reviendrons sur cette question ultérieurement.

4. Résultats avec les rayons α.

L'action de ce rayonnement n'a été étudiée que dans le cas de cyclohexane. La figure 11 montre que sa présence modifie l'oxydation des ions Fe^{++}

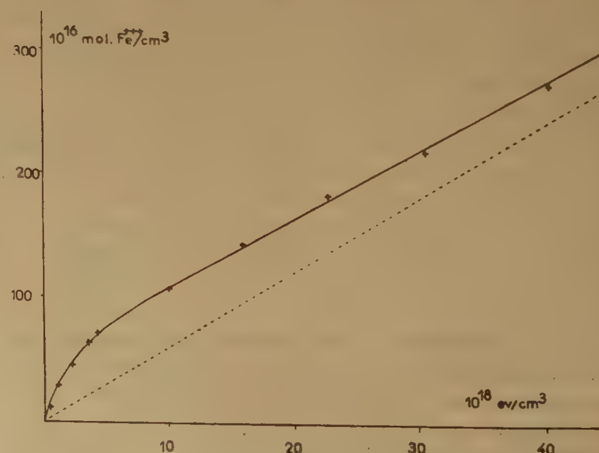


Fig. 11. — Rayons α du polonium : 800 u.e.s./cm³ ; $[Fe^{++}]_0$ 5.10^{-3}M en présence de cyclohexane.

de la même façon qu'avec les autres rayonnements. Le rendement initial, G = 36 pour $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-8}$ M, est moins élevé que dans le cas des irradiations aux rayons X et γ. Mais l'accroissement relatif est plus important si l'on compare ce rendement à celui de l'oxydation du fer seul par les rayons γ ($G_{Fe^{+++}} = 6{,}0$) [12]. Après cette accélération importante, on observe ici aussi une inhibition, moins marquée cependant qu'avec les rayons X et γ. Des expériences sont en cours pour étudier l'influence de la concentration en fer et de l'intensité.

En l'absence d'oxygène, contrairement aux réductions déjà signalées avec les rayons γ et observées à nouveau avec les rayons X, une solution ferrique 10^{-3} N irradiée par 400 u.e.s. cm³ de polonium en présence de cyclohexane n'a subi aucune réduction après 46 heures d'irradiation. Une solution ferreuse 10^{-3} M, ainsi qu'un mélange à 50 % d'ions Fe^{++} et Fe^{+++} ont, au contraire, été oxydés avec un rendement initial voisin de 0,9. En l'absence d'air également, ces résultats préliminaires seront précisés par les expériences en cours.

Ce travail a pu être poursuivi grâce, en partie à une subvention accordée au service de M. HAISSINSKI par le Commissariat à l'Energie Atomique ; je tiens à l'en remercier personnellement ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HARKER. — *Nature*, 1934, **133**, 378.
(2) DEWHURST. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1329.
(3) HART. — *J.A.C.S.*, 1952, **74**, 4174.
(4) COTTIN, HAISSINSKY et VERMEIL — *C.R.*, 1952, **235**, 542.
(5) VERMEIL, COTTIN et HAISSINSKI. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 437.
(6) BURTON. — *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 564.
(7) ANTA et LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, **51**, 29.
(8) SNELL. — *Colorimetric Methods of analysis*, 1953, vol. III, p. 8.
(9) VERMEIL et COTTIN. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **91**, 24.
(10) ALLE, DAVIS, ELMORE, GHORMLEY, HAINES et HOCHANADEL. — *O.R.N.L.*, 1949, 130.
(11) CULLIS, HINSHELWOOD et MULCAHY. — *Proc. Roy. Soc. A*, **196**, 160.
(12) HAISSINSKI et ANTA. — *C. R.*, 1953, **236**, 1161.

DISCUSSION

M. Dainton. — Pour comprendre correctement les divers effets observés quand des solutions aqueuses de sulfate ferreux sont irradiées avec ou sans oxygène dissous, mais en présence de composés organiques, et pour l'influence des ions chlorure, il est nécessaire de connaître les valeurs des constantes de vitesse des réactions suivantes :

1. $OH + Fe^{++} \rightarrow OH^- + Fe^{+++}$
2. $OH + RH \rightarrow H_2O + R^\cdot$
3. $OH + Cl^- \rightarrow OH + Cl^\cdot$
4. $Cl^\cdot + Fe^{++} \rightarrow Cl^- + Fe^{+++}$
5. $Cl^\cdot + RH \rightarrow HCl + R^\cdot$

où RH est un hydrocarbure ou n'importe quel soluté organique hydrogéné. A Leeds, nous avons déterminé k_1/k_2 pour un grand nombre de solutés par une méthode dont l'application peut se faire, en principe, dans un vaste domaine et nous espérons nous en servir pour k_4/k_5. En plus, nous voulions savoir si le radical formé, oxyde Fe^{++} ou réduit Fe^{+++}, quelle est la vitesse de sa réaction avec l'oxygène et avec quelle vitesse le résultat de cette action, RO_2, enlève un atome d'hydrogène de RH. Les valeurs de k_1/k_2 mesurées jusqu'ici sont très intéressantes en ceci qu'elles révèlent que la réaction 2 est très rapide. De mémoire, je dirai qu'en dehors de CH_4 et H_2, la plupart des solutés saturés réagissent avec OH *plus rapidement* que les ions Fe^{++}, c'est-à-dire que k_1/k_2 (20° C), en solution acide est inférieur à 1. Ce rapport est presque entièrement imputable au rapport des facteurs de fréquence $A_2/A_1 \gg 1$. Comme dans de nombreux cas, le radical R réduit Fe^{+++} efficacement, des traces de RH supprimerait l'oxydation des ions Fe^{++} en solution désaérée, comme l'ont trouvé VERMIEL et COTTIN. En solution aérée, de faibles concentrations de RH donneront naissance à un accroissement du rendement en sels ferriques, comme DEWHURT l'a observé et le rôle des ions chlorure sera déterminé par leur concentration et par les valeurs de k_1 ... k_5. Dans des solutions contenant de grandes concentrations de RH (saturées) la réaction $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$ doit jouer un rôle et l'on obtient une chaîne d'oxydation des substances organiques induites par le rayonnement. J'ai l'impression que les résultats de Mme VERMEIL peuvent s'expliquer ainsi. La grande réactivité de ces solutés pour OH fait penser qu'ils pourraient détruire les précurseurs de l'eau oxygénée « moléculaire ». Le travail de COTTIN suggère déjà cette conclusion. Par exemple, en présence de *n*-butanol pour lequel (k_2/k_1) (20° C) est de l'ordre de 40, le rendement de réduction des ions ferriques qu'ils ont observé dépasse généralement la valeur de $G_H + G_{OH}$ que l'on admet généralement.

M. Philpot. — Ai-je correctement compris que Mme VERMEIL a observé l'initiation par rayonnement de chaîne de réaction d'autoxydation ? S'il en est ainsi, quelle longueur de chaîne a-t-elle observée ? Je pose cette question parce que récemment M. HORGAN et moi-même avons essayé de répéter les expériences de MEAD, qui obtenait des longueurs de chaîne de plusieurs centaines avec l'acide linoléïque, mais que nous avons jusqu'ici échoué et n'avons pas observé d'augmentation de la vitesse normale d'autoxydation en soumettant l'acide au rayonnement.

Mme Vermeil. — 1. La longueur de la chaîne n'a pas été déterminée, mais dépend de l'intensité ; elle est probablement rompue par des réactions du type $RO_2H + OH \rightarrow ROH + O_2$.

2. L'autoxydation spontanée des hydrocarbures utilisés est pratiquement inexistante dans les conditions où nous nous sommes placés. Il n'est pas possible d'apporter des preuves expérimentales certaines de cette oxydation induite par les rayonnements tant qu'une méthode d'analyse différentielle des peroxydes RO_2H et H_2O_2 ne sera pas établie. Cependant,

aucune explication vraiment satisfaisante ne semble possible que celle qui suppose la formation du radical RO_2.

M. Johnson. — En relation avec les remarques du Professeur Dainton, je voudrais brièvement mentionner les résultats de quelques travaux faits sur l'irradiation de solutions de méthane et oxygène en présence de sulfate ferreux.

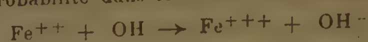
Quand les solutions de sulfate ferreux à pH 1 en concentration 10^{-3} M sont saturées (15° C, 1 atmosphère) de méthane et oxygène (1 : 1) et irradiées (200 kV, rayons X), le rendement G d'oxydation du sulfate ferreux est égal à 21.

Ceci indique que la réaction :



$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$$

a la même probabilité dans les conditions précédentes que



$$Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^-$$

M. Dainton. — Je peux indiquer, en relation avec ce que vient de dire le Docteur Johnson, que le Docteur Hardwick a trouvé $(k_2/k_2)^{20^\circ C}_{(CH_4)}$ dans $HClO_4$ 0,2 N, égal à 2,2, en supposant que la solubilité de CH_2, dans la solution est la même que dans l'eau. On mesure actuellement ces solubilités.

ACTION DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE OXALIQUE

par IVAN DRAGANIC (*)

Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Physique

Manuscrit reçu le 29-4-55

SOMMAIRE

Nous avons irradié dans les réflecteurs des piles françaises et au moyen des γ de ^{60}Co des solutions aqueuses aérées d'acide oxalique. Le rendement de la radiolyse a été étudié en fonction de l'intensité de la dose du rayonnement et de la concentration des solutions d'acide oxalique. En admettant $G_{Fe^{3+}} = 15{,}6$, on trouve pour des concentrations en acide oxalique variant de 50 à 700 mM/l, $G_{H_2C_2O_4} = 4{,}9 \pm 0{,}4$ avec le rayonnement de ^{22}Co et $5{,}2 \pm 0{,}5$ dans les réflecteurs des piles.

On indique également quelques résultats sur la radiolyse de solutions aérées d'oxalate d'uranyle sous les rayonnements de la pile.

La décomposition de l'acide oxalique et de divers oxalates a fait l'objet de nombreux travaux de photochimie, mais les études correspondantes sous l'action du rayonnement pénétrant sont peu nombreuses. A. KAILAN [1] a irradié des solutions aérées de 5 mM/l de $H_2C_2O_4$ à l'aide d'une source de radium et dosé l'acide non décomposé par acidimétrie et oxydimétrie. Il propose les réactions suivantes :



$$H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + 2\ CO \qquad (1)$$



$$H_2C_2O_4 \rightarrow HCOOH + CO_2 \qquad (2)$$

FRICKE, HART et SMITH [2] ont analysé les produits gazeux formés dans des solutions d'acide oxalique désaérées. Bien que le rapport CO_2/H_2 n'ait été trouvé égal à 2/1 que pour des concentrations inférieures à 0,05 mM/l d'acide oxalique, ils mettent en doute la réaction (2) et proposent :



$$H_2C_2O_4 \rightarrow H_2 + 2\ CO_2 \qquad (3)$$

ROLIN [3] qui irradiait à la pile des solutions dégazées d'acide oxalique de 80 mM/l, a constaté que le rapport CO_2/H_2 est largement supérieur à 2/1, la décomposition ne s'effectue donc pas alors d'après l'équation (3).

Si la variation des rayonnements utilisés et celle des conditions expérimentales ne permet pas une synthèse des faits exposés, certaines conclusions sont cependant possibles :

a) dans les solutions dégazées, le rapport CO_2/H_2 est supérieur à 2/1 (FRICKE, ROLIN), sauf pour de faibles concentrations (FRICKE) ;

b) CO n'a pas été décelé (ROLIN) ;

c) la formation d'oxygène est discutée : FRICKE n'en trouve pas, alors que ROLIN donne des valeurs quantitatives ;

d) l'existence de H_2O_2 dans la solution irradiée est certaine ; celle de HCOOH ou CH_2O n'est pas exclue (KAILAN) ;

e) l'influence du pH sur la décomposition est nette (FRICKE) ;

f) l'utilisation de l'acide oxalique en dosimétrie n'a pas été considérée.

Nous avons entrepris une étude systématique de la radiolyse de l'acide oxalique. Les résultats ici présentés sont relatifs aux solutions aérées exposées aux rayonnements de la pile et de ^{60}Co en fonction des doses reçues et de la concentration des solutions. Il en résulte la possibilité d'utiliser la radiolyse d'acide oxalique aqueux pour la dosimétrie des fortes doses où les dosimètres classiques sont inefficaces. Nous donnons également des indications sur la radiolyse de solutions aérées d'oxalate d'uranyle sous rayonnement de la pile.

Partie expérimentale.

Les solutions irradiées étaient des solutions aérées préparées avec de l'eau tridistillée : distillation en présence de $K_2Cr_2O_4 + H_2SO_4$; $KMnO_4 + NaOH$ et finalement une troisième distillation dans un appareil entièrement en silice. L'acide oxalique (pur, pour analyse, Prolabo) a été employé sans purification (*) supplémentaire.

(*) Boursier de l'Institut « Boris Kidritch », Belgrade (Yougoslavie).

(*) Quelques essais faits avec le même acide oxalique recristallisé ont montré que cette purification supplémentaire ne modifiait pas les résultats.

Les échantillons irradiés avec γ de ^{60}Co étaient dans des tubes à essais standard de 15 ml, placés autour de la source à des distances variables. La dose γ reçue était déterminée par oxydation des ions ferreux dans le dosimètre au sel de Mohr (4), prenant $G_{Fe^{3+}} = 15{,}6$. Pour éviter des variations dans le rayonnement diffusé, toutes les positions d'irradiations étaient toujours occupées, soit avec une solution soit avec un tube à essai rempli d'eau.

Nous avons utilisé comme source d'irradiation 7 curies de ^{60}Co au C.E.A, et quelques irradiations ont été effectuées à l'aide de la source de 27 curies de ^{60}Co du C.N.R.S. Les intensités variaient de 6 à 0,3 r/s.

Les échantillons irradiés dans les réflecteurs des piles à eau lourde, Zoé à Châtillon et P-2 à Saclay, étaient placées dans des ampoules en verre ordinaire (Zoé) ou en silice (P-2) à demi-pleines (environ 1 cm^3 de solution) et scellées. Les ampoules, placées par trois dans des capsules standard en aluminium étaient exposées à des distances variables du bord de la cuve. Les intensités variaient dans Zoé de 18 à 7 r/s et dans P-2 de 125 à 25 r/s. En l'absence d'un témoin pour les doses γ (les irradiations étaient longues et les doses trop fortes pour les dosimètres classiques), nous avons utilisé les moniteurs de papier filtre imprégnés de cobalt. Les résultats de Rolin (3) obtenus dans le réflecteur de Zoé (*) indiquent que le rapport ^{60}Co formé/Fe^{2+} oxydé est constant à ± 10 % Pour déterminer le rendement de la radiolyse sous rayonnement γ de la pile, nous avons irradié pendant quelques heures, mais sous les mêmes conditions, les témoins de sel de Mohr accompagnés de papiers au cobalt. Les rapports Fe^{2+} oxydé/$H_2C_2O_4$ décomposé étaient calculés à l'aide du ^{60}Co formé ; les papiers filtres contenaient les mêmes quantités de cobalt inactif et le comptage de radioactivité était effectué dans les mêmes conditions.

Pour faire varier le rapport entre les γ et les neutrons lents, nous avons effectué des irradiations sous cadmium (**) et sous bismuth (***).

L'acide oxalique est dosé par titrage manganimétrique à chaud (entre 95 et 75° C). D'après Büchi (5), l'influence d'acide formique éventuellement présent est négligeable. Des témoins non irradiés sont titrés en même temps et dans les mêmes conditions. Pour nous assurer que la présence éventuelle de CO ne gêne pas le titrage, nous avons fait deux séries de dosages sur des échantillons (50 mM/l de $H_2C_2O_4$) décomposés à environ 20 % dans la pile :

a) titrages après un balayage à l'azote de 3 à 5 minutes ;

b) titrages après ébullition d'une minute.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par titrage immédiat.

(*) Cette pile fonctionnait alors à une puissance maximum de 3 kw.

(**) Nous avons garni l'intérieur des capsules en aluminium d'une feuille de cadmium d'épaisseur suffisante pour réduire le flux de neutrons lents à moins de 1 % de sa valeur antérieure.

(***) L'emploi d'une brique de bismuth pur permettait une réduction de 30 % des γ sans changement considérable du flux de neutrons thermiques.

Résultats.

L'influence des rayonnements sur les solutions, suivie par titrages manganimétriques, est représentée sur les figures 1 à 3 : « Δ Q » est la différence entre les quantités de $KMnO_4$ consommées pour le titrage d'une même quantité de la solution étudiée, respectivement avant et après l'irradiation.

Rayonnements γ de ^{60}Co - Solutions concentrées.

La figure 1 rassemble les résultats obtenus avec des solutions de 50 à 700 mM/l de $H_2C_2O_4$. Les valeurs « Δ Q » dépendent seulement de la dose absorbée (*).

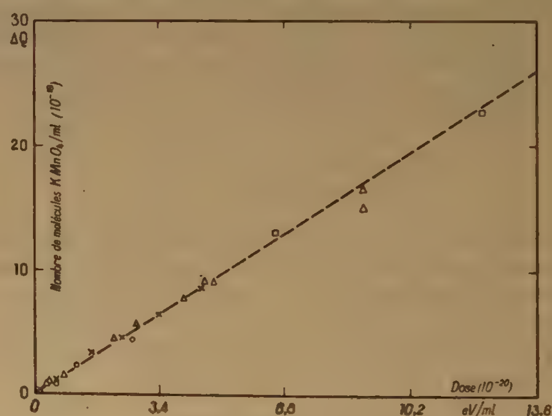


Fig. 1. — Rayonnements γ de ^{22}Co. Solutions concentrées :

- o 52 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- × 116 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- Δ 543 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- □ 700 mM/l de $H_2C_2O_4$.

(*) Pour les doses inférieures à $0{,}1.10^{20}$ eV/cm^3, les résultats ne sont pas représentés. La dispersion des valeurs « Δ Q » est grande : le titrage n'est pas suffisamment précis pour nous permettre de mesurer des effets si faibles, environ 0,2 à 2 % de l'acide décomposés.

Considérant que le permanganate est uniquement consommé pour l'oxydation d'acide oxalique à raison de 1 $KMnO_4$ pour 2,5 $H_2C_2O_4$, nous calculons pour rendement de la radiolyse (avec $G_{Fe^{3+}} = 15{,}6$) :

$$G^{H}{}_{2C_2O_4} = 4{,}9 \pm 0{,}4 \ (*)$$

Nous étudions actuellement les produits de la décomposition, en utilisant de l'acide oxalique marqué avec ^{14}C et des méthodes chromatographiques, mais les travaux préliminaires et semi-quantitatifs indiquent que la valeur obtenue par titrage doit être satisfaisante. Contrairement à KAILAN, nous ne trouvons pas de formaldéhyde ; l'identification a été tentée par l'acide chromotropique au spectrophotomètre. On a aussi dosé approximativement l'eau oxygénée dans des solutions de concentrations différentes ayant reçu des doses de rayonnements différentes. La concentration est toujours inférieure à 1.10^{-4} M/l, donc insuffisante pour affecter les résultats des titrages manganimétriques.

Rayonnements γ de ^{60}Co - Solutions diluées.

La figure 2 présente les résultats obtenus avec des solutions de 2 à 8 mM/l de $H_2C_2O_4$. On aperçoit une grande dispersion des valeurs « Δ Q », certaines étant nulles ou même négatives (doses inférieures à $0.06.10^{20}$ eV/cm³). Le dosage semi-quantitatif ne permet pas de constater la présence de formaldéhyde, mais la concentration d'eau oxygénée, plus forte que dans le cas précédent, atteint un maximum d'environ 5.10^{-4} M/l pour des doses d'environ $0.04.10^{20}$ eV/ml. On peut remarquer que les valeurs « Δ Q » ne sont pas indépendantes de la concentration de l'acide irradié. La droite en traits interrompus est tracée d'après la figure 1 (décomposition des solutions de 50 à 700 mM/l de $H_2C_2O_4$). Pour étudier convenablement ces solutions, une méthode analytique plus précise que la manganimétrie sera nécessaire. Il faudra aussi examiner en détail l'influence de l'eau oxygénée.

Rayonnement de la pile - Solutions concentrées d'acide oxalique.

Plusieurs séries d'irradiations ont été effectuées pour 50 mM/l de $H_2C_2O_4$ dans le réflecteur de ZOÉ, sous graphite, cadmium et bismuth. Les résultats obtenus montrent que seule compte la dose de rayonnements γ mesurée par le sel de MOHR.

(*) La droite de la figure 1 a été placée par un calcul de moindres carrés. Les limites pour G correspondent à l'erreur standard correspondante.

La figure 3 présente la décomposition de l'acide oxalique irradié au cours d'une semaine dans les réflecteurs de ZOÉ et P-2. En abscisse, l'activité du témoin de cobalt mesurée en coups/minute/mg

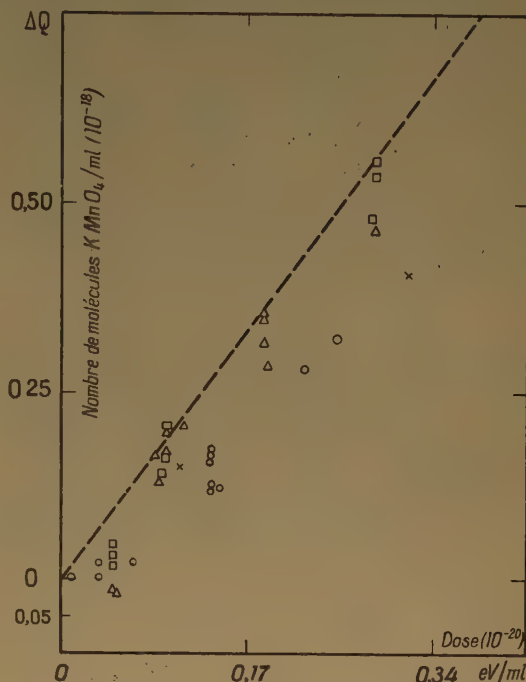


Fig. 2. — Rayonnements γ de ^{60}Co. Solutions diluées :

- ○ 1,7 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- × 2,5 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- Δ 5,0 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- □ 8,2 mM/l de $H_2C_2O_4$.

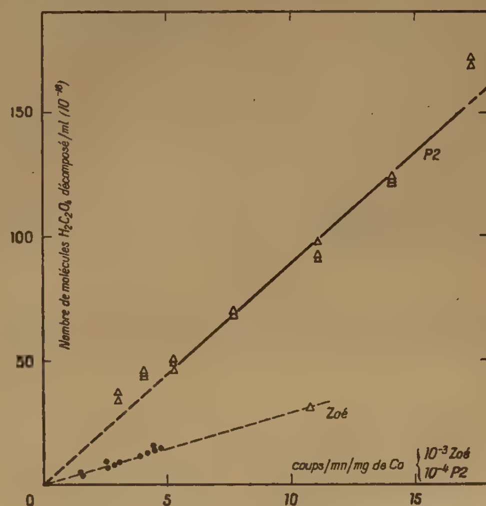


Fig. 3. — Rayonnements de la pile. Solutions concentrées d'acide exalique :

- ● 77 mM/l de $H_2C_2O_4$.
- Δ 501 mM/l de $H_2C_2O_4$.

cobalt. On aperçoit que même pour les doses les plus fortes (correspondant à 7.10^7 rep), la décomposition de l'acide reste proportionnelle à la dose reçue. On a vérifié que le rendement de la radiolyse ne change pas dans ces conditions (doses et intensités très élevées) à l'aide d'une irradiation de quelques heures dans P-2 : les témoins de sel de MOHR préparés selon ROLIN (avec un excès d'oxygène condensé) et accompagnés de papiers de cobalt sont irradiés dans les mêmes positions. Les résultats ainsi obtenus présentés sur la figure 4 permettent de calculer le rapport (Fe^{2+}oxydé)/$H_2C_2O_4$ décomposé) et de comparer les rendements de radiolyse dans la pile et sous l'action des γ du ^{60}Co. Le rendement obtenu est :

$$G_{H_2C_2O_4} = 5{,}0 \pm 0{,}5 \ (*)$$

calculé à l'aide du rapport des pentes. Comme il y a certaines indications que le rapport entre le flux de neutrons et de γ varie avec la distance à la cuve de la pile, nous avons également calculé le rendement de la radiolyse point par point. La valeur moyenne ainsi obtenue est un peu supérieure [$G_{H_2C_2O_4}$ = 2,5 ± 0,5 (*)], mais reste en accord avec celle obtenue avec la source de ^{60}Co dans la limite de nos erreurs expérimentales (**).

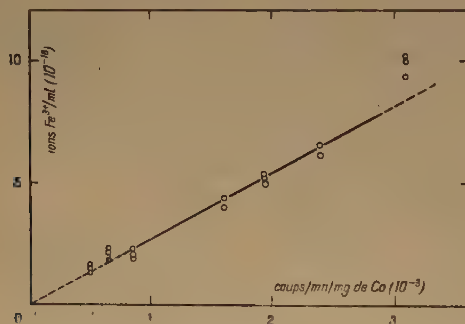


Fig. 4. — Rayonnements de la pile. Solutions de sel de MOHR.

Rayonnements de la pile-solutions d'oxalate d'uranyle dans l'acide oxalique.

Nous avons effectué dans le réflecteur de ZOÉ plusieurs séries d'irradiations de solutions (50 mM/l de $H_2C_2O_4$) contenant 1 ou 10 mM/l d'oxalate d'uranyle. Les valeurs de « Δ Q » ont été les mêmes qu'en l'absence d'oxalate d'uranyle. Aucun effet des fragments de fission n'a donc été constaté. L'irradiation sous cadmium et sous bismuth des mêmes solutions a montré que la quantité d'acide décomposé (les doses de neutrons absorbés variant entre 10^{15} et 10^{16} neutrons/ml) ne dépend là encore que de la dose des γ. Comme l'augmentation, soit de la concentration d'uranium, soit du temps d'irradiation (c'est-à-dire de la dose de neutrons absorbée) provoquait la réduction de UO^{2+} et la précipitation de $U(C_2O_4)_2$ et rendait le dosage d'acide décomposé difficile, nous n'avons pas poussé l'étude, nous contentant d'avoir démontré la quasi-inactivité des fragments de fission das les conditions décrites ci-dessus.

Je remercie vivement M. J. GUÉRON de l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail, M. J. SUTTON de ses conseils et de son aide amicale, et M[lle] VASSAL de son assistance dans l'exécution des expériences.

(*) Les limites données pour G correspondent à l'écart type de la moyenne arithmétique des valeurs calculées point par point. Les valeurs rassemblées par les figures 3 et 4 ne sont pas assez nombreuses pour un traitement statistique et les droites sont placées à vue.

(**) La différence de température dans les deux modes d'irradiations (environ 15° C avec ^{60}Co et 40° C dans P-2) n'est peut-être pas sans relations avec la différence des rendements obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

(1) KAILAN. — *Monatshefte*, 1922, **43**, 1.
(2) FRICKE, HART et SMYTH. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 229.
(3) ROLIN. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 35.
(4) HOCHANADEL et GHORMLEY. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.
(5) BUCHI. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **111**, 269.

DISCUSSION

M. Charlesby. — Je voudrais demander à M. DRAGANIC si dans ses mesures dans la pile atomique il a tenu compte de l'effet des neutrons rapides, et s'il a pu trouver un rapport entre ces neutrons rapides et les rayons gamma. Si l'effet des neutrons rapides et celui des rayons gamma sont différents quantitativement, il faudra réétalonner les dosimètres non seulement d'une pile à une autre, mais même dans différentes régions de la même pile. Dans les premières expériences sur les polymères, il fallait se servir de la pile BEPO, et une unité arbitraire de radiation était utilisée. Plus tard, nous nous sommes servis de radiation gamma et électrons pour mesurer la dégradation ou la réticulation ; en répétant les expériences avec les radiations de la pile, nous avons pu trouver l'équivalent de la radiation de la pile. Pour trois polymères différents, nous avons trouvé des résultats concordant à 5 %. Il est d'ailleurs très facile de se servir des petites pièces de polyméthacrylate de méthyle ou de polyéthylène comme dosimètres dans les fortes doses. Après irradiation, on en mesure soit la viscosité intrinsèque, soit la non saturation. Ces variables sont une fonction linéaire de la dose.

M. Pucheault. — J'ai utilisé pour effectuer la dosimétrie sélective des divers rayonnements de la pile de Châtillon le système orthophénanthroline ferrique (ferrine) - orthophénanthroline ferreuse (ferroïne). En effet, nous avons constaté avec LEFORT que la radioréduction de la ferrine avait un rendement G = 12 pour les rayons γ du radiocobalt et de l'ordre de 1 pour les rayons α de diverses origines (radon, polonium,

réaction $^{10}B(n\alpha)Li$). Comme d'autre part j'ai vérifié l'additivité de l'action des divers rayonnements sur ce système, il paraissait intéressant pour la dosimétrie du rayonnement γ de la pile en présence des rayonnements à ionisation dense (protons et noyaux de recul). Effectivement, j'ai constaté que, dans les conditions d'irradiations utilisables à la pile de Châtillon, les rayonnements à ionisation dense, ne peuvent provoquer dans ce système de dosimétrie des rayonnements γ, qu'une erreur de l'ordre de 4 %.

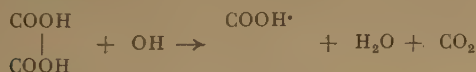
M. Chapiro. — Je voudrais rappeler que nous avons proposé il y a trois ans (*C.R.*, 1952, **235**, 799) une méthode chimique de dosage sélectif des rayons γ et des neutrons rapides en présence des neutrons lents. Cette méthode consiste à irradier simultanément dans une pile des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) dans un solvant organique et dans son homologue perdeutéré. Dans ces conditions, le composé hydrogéné subit l'action de l'ensemble du rayonnement mixte de la pile tandis que le composé perdeutéré est insensible à l'action des neutrons lents (l'effet SZILARD-CHALMERS sur le deutérium étant négligeable). C'est ainsi que nous avons irradié dans la pile de Châtillon les couples méthanol-méthanol (D_4) et acétate de méthyle-acétate de méthyle (D_6), ce qui a permis de déterminer l'effet chimique des rayons γ et des neutrons rapides associés à un flux de neutrons lents donné.

De telles déterminations n'ont cependant qu'une valeur très limitée. En effet, l'intensité du rayonnement γ associé à un flux de neutrons lents donné est fonction à la fois de la nature de la pile, de la position géométrique des barreaux d'uranium, et de la nature des substances irradiées dans les positions voisines, etc...

Cependant, en examinant tout un ensemble de réactions chimiques, telles que la polymérisation du styrolène, l'oxydation du sulfate ferreux, la dégradation du polyméthacrylate de méthyle, la réticulation du polyéthylène, etc..., étudiées à la fois avec le rayonnement mixte de la pile de Châtillon et avec des rayons γ (*C.R.*, 1954, **239**, 703), j'ai trouvé que la dose de rayons γ chimiquement équivalente au rayonnement mixte total associé à un flux de neutrons lents donné varie dans des limites relativement étroites pour les différents systèmes bien que les dates des irradiations et les positions dans la pile aient été très variables. Par contre, cette dose équivalente varie de façon très importante quand on compare des piles différentes [*loc. cit.* (2)].

M. Lefort. — Le problème de l'action des rayonnements sur l'acide oxalique est loin d'être résolu. En particulier les seuls produits détectés par FRICKE, HART et SMITH étaient CO_2 et H_2 dans un rapport supérieur à 2/1, au moins en milieu acide.

On peut penser qu'une des réactions produites est :



$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + OH \rightarrow COOH^{\cdot} + H_2O + CO_2$$

Le radical COOH déjà mis en évidence par la radiolyse de l'acide formique peut donner à son tour $COOH + OH \rightarrow CO_2 + H_2O$. D'autres produits existent cependant puisque le rendement en hydrogène équivalent devrait être 1/2 CO_2.

En travaillant avec les rayons α, nous avons pu déceler en particulier de l'acide glyoxylique CHO — COOH, et nous suggérons qu'un tel produit est également formé avec les rayons γ ; signalons que ce composé a été observé à la suite d'irradiation aux rayons X de glycocolle, par MAXWELL, PETERSON et SHARPLESS (*Radiation research*, 1945, **1**, 530).

M. Emschwiller. — La décomposition des solutions d'acide oxalique peut donc tout à la fois servir à la mesure des rayonnements en radiochimie et en photochimie, ainsi que l'a rappelé M. DRAGANIC. Les dosages manganimétriques apparaissent plus simples dans le cas de la radiochimie, où la production d'oxyde de carbone serait évitée, tandis qu'elle oblige à quelques précautions dans le cas de la photochimie. Il est connu que le rendement quantique de la photolyse de l'acide oxalique sensibilisée par les sels d'uranyle dépend quelque peu tout à la fois de la fréquence des radiations et de la température. Il semble que l'on retrouve en radiochimie une influence de la nature des rayonnements ; quelle est, d'autre part, l'influence de la température. De façon générale, a-t-on étudié systématiquement l'effet de la température sur les radiolyses ? De telles études pourraient permettre de préciser l'importance des réactions chimiques secondaires. Il peut sembler normal que l'addition de substances étrangères aux solutions aqueuses de sulfate ferreux soit de nature à modifier le comportement des radiolyses. Cet effet ne doit pas être limité aux hydrocarbures et aux composés hydrogènes. N'a-t-on pas étudié l'influence de solvants non hydrogénés tels que le tétrachlorure ou le sulfure de carbone ?

M. Draganic. — 1. L'influence de neutrons rapides sur la radiolyse d'acide oxalique n'a pas été étudiée. Les irradiations dans les réflecteurs des piles étaient effectuées là où la dose de neutrons rapides était négligeable par rapport à la dose de rayonnement gamma. Peut-être, les valeurs de $G_{H_2CO_4}$ obtenues pour le rayonnement γ de la pile un peu plus élevées que celles obtenues avec les γ du cobalt, pourraient être expliquées aussi par la présence de neutrons rapides.

2. L'influence de la température sur la radiolyse de l'acide oxalique n'a pas été étudiée. D'après ROLLIN, qui a analysé les gaz produits dans les solutions dégazées d'acide oxalique irradiées à la pile, on n'a pas décelé de CO. L'acide glycolique n'a pas été décelé dans les solutions aérées de 10 à 500 m M/litre pour lesquelles la décomposition par les rayons γ atteignait 20 à 50 %.

ÉTUDE PARTIELLE DE LA DÉCOMPOSITION PAR RADIOLYSE DES PHOSPHATES MONOALCOYLIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

par R. W. WILKINSON et T. F. WILLIAMS

Chemistry Division, The Atomic Energy Research Establishment
Harwell, England

(Traduit par Mme Vermeil)

Manuscrit reçu le 21-4-55

SOMMAIRE

On a étudié l'action des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses de quelques esters mono-alcoyl-phosphoriques simples en utilisant des électrons de 1 MeV et le rayonnement γ du cobalt 60. En présence d'oxygène, à pH 8, il se forme à la fois des phosphates inorganiques et des phosphates d'acyl, de l'eau oxygénée et un aldéhyde. On propose un mécanisme pour la décomposition des esters méthyliques et éthyliques qui tient compte quantitativement, à pH 8, des rendements en produits primaires formés par la radiolyse de l'eau. Lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne carbonée, l'attaque initiale ne se produit plus seulement sur un seul des atomes de carbone et on observe, une diminution du rendement en phosphate d'acyl, quoique le rendement en phosphate minéral reste constant du dérivé éthylé au dérivé *n*-amylé. On a observé, en outre, dans le cas des dérivés *n*-propyle, *n*-butyle et *n*-amyle, un effet prolongé au cours duquel du phosphate minéral est lentement libéré. Il existe des preuves de la formation d'hydroperoxydes par irradiation de solutions d'ester *n*-propyl phosphorique. En l'absence d'oxygène, la reproductibilité des résultats est moins bonne et on observe un effet d'intensité. Il n'y a pas de production d'acyl phosphate et on n'observe pas d'effet prolongé après l'irradiation des solutions des esters *n*-propyl, *n*-butyl, *n*-amyl phosphorique. L'interprétation de ces résultats est compatible avec un mécanisme ne mettant en jeu que les radicaux OH.

I. INTRODUCTION

On a cherché à élucider dans ce travail le mécanisme responsable de la scission par radiolyse des plus simples des esters phosphoriques en solution aqueuse. Les phosphates mono-alcoylés constituent, dans le cadre des solutions aqueuses organiques, des systèmes d'étude très commodes à cause de la simplicité du dosage de l'ion phosphorique libéré. Ceci permet de déterminer le lieu et la nature de l'attaque du groupe alcoyle par les radicaux. La détermination des rendements en composés organiques produits en quantités équivalentes au phosphate libéré ainsi que de l'eau oxygénée permettent de saisir de façon plus complète l'ensemble de l'action du rayonnement.

Le travail précédemment accompli dans ce domaine concernait principalement l'acide éthylphosphorique ([1], [2]) et sa comparaison avec le cas plus complexe des acides nucléiques. Scholes et Weiss ([3], [4], [5], [6]) ont montré que l'irradiation de solutions aqueuses d'acides nucléiques conduit à la libération de phosphate inorganique, à la fois pendant et après l'irradiation par hydrolyse en solution acide. Comme les acides nucléiques, fortement polymérisés, contiennent des groupements phosphates liés principalement sous la forme de di-esters, il est nécessaire de couper deux liaisons pour former le phosphate inorganique. Les courbes où le rendement en phosphate est porté en fonction de l'énergie absorbée indiquent que la fission des liaisons ester du phosphate se produit au cours de réactions consécutives. Butler et Conway ([1]), utilisant les radicaux hydroxyles produits par photolyse d'eau oxygénée, ont pu expliquer les résultats quantitatifs obtenus pour la libération de phosphate minéral à partir de solutions aqueuses d'esters mono-, di- et tri-éthyl phosphorique par une suite de réactions successives initiées par les radicaux OH. Scholes et Weiss ([2]) ont suggéré que l'attaque radicalaire des deux atomes de carbone en α et en β par rapport au groupement phosphorique conduisait à la formation d'esters phosphoriques labiles qui s'hydrolysent ensuite rapidement pour donner du phosphate libre. Ils ont montré qu'il se formait de l'acétyl-phosphate par irradiation de solutions aqueuses oxygénées d'ester mono-éthyl phosphorique. Il est clair que l'attaque du radical sur le groupe alcoyle en des points spécifiques peut conduire directement à une rupture ou à une labilisation du groupement phosphate.

II. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Préparation des produits utilisés.

On a préparé la série des phosphates mono-alcoyliques du dérivé méthylé au dérivé *n*-amylé, selon la méthode générale, en faisant réagir du pentoxyde

de phosphore sur l'alcool correspondant (7). On a mis en jeu des rapports élevés (5/I) d'alcool relativement au pentoxyde et maintenu la température du mélange inférieure à 100° C afin d'éviter la décomposition de l'ester primaire formé. On a trouvé que la réaction s'effectuait plus doucement et ne charbonnait pas lorsque l'on employait le tétrachlorure de carbone comme solvant ; il s'en séparait éventuellement une huile visqueuse qui était probablement l'ester dialcoyl pyrophosphorique. En versant le mélange dans l'eau, l'huile se dissolvait rapidement; les esters mono- et di-alcoyl phosphoriques étaient alors fractionnés comme ci-dessous. On ajoutait une solution saturée de baryte jusqu'à réaction alcaline et on séparait par filtration le précipité volumineux de phosphate de baryum. Le filtrat était alors concentré par évaporation et l'on séparait finalement les deux sels de baryum par précipitation fractionnée en utilisant, soit de l'acétone, soit de l'alcool. Le sel de baryum de l'ester mono-alcoylé précipitait toujours le premier, généralement après addition d'un volume d'alcool équivalent à 20 % du volume total. On le purifiait ultérieurement par précipitations répétées de sa solution aqueuse. On a également préparé avec de bons rendements le mono-éthyl phosphate de baryum en passant par l'intermédiaire du méta-phosphate d'éthyle (8, 9) produit en faisant bouillir à reflux pendant plusieurs heures de l'éther diéthylique sur du pentoxyde de phosphore. Par action d'alcool éthylique sur le méta-phosphate d'éthyle, on obtenait un mélange des esters mono- et di-éthyl-phosphorique que l'on séparait alors par le procédé décrit ci-dessus. On dosait la teneur en phosphate et en baryum des produits finaux après les avoir séchés à 110° C. Le baryum était déterminé par gravimétrie à l'état de sulfate de baryum, et le phosphate, après hydrolyse des esters à l'aide d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, était déterminé à l'état de phosphate minéral selon un procédé spectroscopique décrit plus loin. Les déterminations analytiques étaient toujours, à quelques pour cent près, identiques aux valeurs théoriques.

Toutes les solutions à irradier ont été préparées en dissolvant les sels de baryum dans l'eau à des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} M. L'eau utilisée était distillée trois fois de suite dans un appareil en silice, d'abord sur le permanganate alcalin, ensuite sur le bisulfate de potassium et enfin directement. Dans la plus grande partie du travail expérimental, on a utilisé les sels de sodium de préférence à ceux de baryum, car la précipitation du sulfate de baryum dans certains dosages était gênante. On a utilisé le sulfate de sodium A.R. pour précipiter le sulfate de baryum de la solution originale que l'on centrifuge ensuite pour la clarifier. On n'a observé aucune différence entre les deux sels, à des pH identiques, pour les rendements d'irradiation. Le pH de ces solutions était compris entre 7,5 et 8 ; une grande partie du travail expérimental a été effectuée à d'autres pH que l'on ajustait à la valeur désirée en ajoutant de petites quantités d'acide sulfurique ou borique, de borax ou de soude. Les pH de toutes ces solutions étaient mesurés à un pH-mètre à lecture directe avec une électrode de verre.

2. Conditions d'irradiation.

a) *Irradiation par un flux d'électrons.*

On a utilisé dans ces expériences le faisceau d'électrons issu d'un générateur électrostatique du type VAN DE GRAAFF. L'appareil avait été construit par « The English Electric Company » et avait été modifié et complété ici à la « Chemistry Division ». Son pouvoir accélérateur est de 2 millions de volts.

Les solutions ont été irradiées dans des cellules en verre représentées figure 1. Ces cellules étaient munies de minces fenêtres que traversaient les électrons avant d'entrer dans la solution. On a apporté

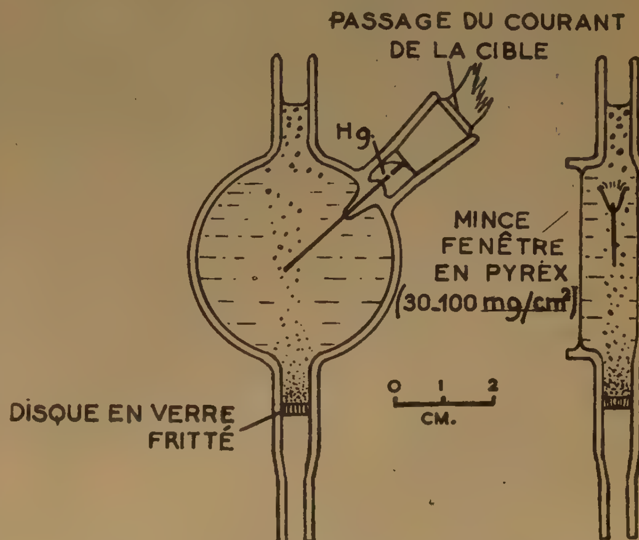


Fig. 1. — Cellules pour irradiation électronique;

ultérieurement trois modifications au schéma initial. La capacité initiale des cellules était de 10 centimètres cubes et comportait une mince fenêtre de pyrex de 0,5 millimètre d'épaisseur (100 mg/cm²). D'autres cellules ont eu des volumes variables jusqu'à 3 centimètres cubes et des fenêtres en verre (30 mg/cm²) ou en mica (4 mg/cm²). On a calculé

que la perte d'énergie du faisceau en passant du générateur dans la solution représentait une diminution de 0,24 Mv, 0,07 Mv et 0,03 Mv respectivement de l'énergie du faisceau primaire, habituellement de 1,25 Mv. Un fil de platine placé dans la cellule permettait d'y mesurer le courant. Il était connecté par un conducteur blindé à un galvanomètre et à un intégrateur de courant afin de mesurer les charges qu'il recevait, quelles que soient les variations de courant à l'intérieur de la cellule pendant la durée d'une expérience. L'énergie absorbée par la solution était obtenue en faisant le produit de l'énergie des électrons par la quantité d'électricité déposée. Les courants dans la cellule ont varié de 0,01 à 1 μa, ce qui correspondait pour la cellule dont la fenêtre était la plus épaisse à des vitesses d'absorption de l'énergie de $3,8.10^{18}$ à $3,8\ 10^{20}$ eV/min. Les résultats obtenus pour les irradiations en présence d'oxygène étaient parfaitement concordants pour tous les types de cellules, ce qui montre que les corrections de perte d'énergie et de rétro-diffusion étaient convenablement calculées.

Pour toutes les irradiations, le faisceau d'électrons était rendu horizontal en le déviant de la verticale, par un électroaimant fixé à la sortie du générateur ; la focalisation par l'aimant des électrons de même énergie améliorait l'homogénéité du faisceau émergeant. E. W. T. Richards a calibré le courant de déviation magnétique dans le cas de photo-électrons d'énergie connue et a obtenu des résultats en parfait accord avec ceux basés sur des mesures indépendantes du voltage du générateur. Les cellules à irradier étaient placées à environ 5 centimètres de la fenêtre du générateur, en face d'un trou circulaire percé dans un écran en graphite qui définissait la surface d'impact du faisceau. Le rayon de cet orifice était inférieur à celui de la fenêtre de la cellule d'une quantité plus importante que la pénétration d'électrons de 1,25 MeV dans l'eau (∼ 5 mm) afin qu'aucun des électrons pénétrant dans la cellule ne puisse dissiper une fraction quelconque de leur énergie sur les parois latérales.

Un faisceau d'électrons a l'inconvénient de produire de l'énergie répartie de façon non homogène à l'intérieur de la solution irradiée. Ce fait a des répercussions importantes en ce qui concerne le déficit en oxygène pendant l'irradiation. On a montré (II *b*) qu'avec un courant de 0,01 μa, l'oxydation des ions ferreux en milieu SO_4H_2 0,8 N n'est pas proportionnelle à la dose quoique l'oxygène de la solution, considérée dans son ensemble, ne soit en aucune façon épuisée. Pour pallier à cet effet, on maintenait la concentration de la solution en y faisant barbotter de l'oxygène admis à travers un verre fritté placé à la base de la cellule. Avec cette technique d'irradiation et des cellules pourvues de fenêtres d'épaisseurs variées, une dosimétrie très complète utilisant le sulfate ferreux a donné un rendement absolu de 15,8 ± 0,5 ions ferreux oxydés par 100 eV (II *b*) en excellent accord avec la valeur de 15,6 ± 0,5 obtenue par Saldick et Allen (12), au moyen d'une technique analogue. Ces mesures apportent une confirmation supplémentaire à la valeur la plus basse pour le rendement en ions ferriques, valeur obtenue tout d'abord par Hochanadel et Ghormley (13) avec une méthode calorimétrique pour les rayons du cobalt^{60}, puis confirmée par Dewhurst, Lazo et Burton (14). Le barbottage d'oxygène dans les solutions d'esters mono-alcoyl phosphoriques conduit à une relation linéaire entre le rendement et l'énergie absorbée pour des courants compris entre 0,01 et 0,1 μa en bon accord avec les rendements absolus. Lorsque les courants sont supérieurs à 0,1, le rendement pour une dose d'énergie donnée était toujours inférieur, ce qui semblerait montrer que la méthode d'oxygénation était insuffisante eu égard aux valeurs localement très élevées de l'énergie absorbée dans le cas des courants de 1 μa.

Pour les irradiations effectuées en l'absence d'oxygène, les solutions étaient préalablement dégazées par des séries de pompages successifs sur les solutions congelées jusqu'à ce que l'on ait retiré toute trace d'air. Les cellules utilisées étaient à tous points de vue identiques à celle représentée figure 1, mais n'étaient pas munies de verre fritté. La solution était dégazée dans un ballon auquel la cellule était fixée, puis était versée dans la cellule que l'on scellait alors sous vide. Comme les rendements sous vide étaient toujours inférieurs à ceux obtenus en présence d'oxygène, on a utilisé dans ce cas des courants de 0,1 à 1 μa.

b) *irradiation γ avec le cobalt^{60}.*

Les premières expériences utilisaient comme source 3 curies de cobalt. Les cellules étaient constituées (fig. 2 A) par des anneaux cylindriques au centre desquels on amenait la tige de cobalt, ce qui donnait une dose moyenne de $1,9.10^{16}$ eV/cm^3/minute (∼ 325 r/minute). L'installation générale a déjà été décrite (II *a*). L'intensité de l'énergie absorbée était déterminée par dosimétrie chimique à l'aide de sulfate ferreux, en prenant pour rendement absolu la valeur rapportée plus haut et en faisant des corrections appropriées selon la variation de la densité électronique des solutions étudiées ; ces dernières étaient généralement saturées d'oxygène avant que la cellule ne soit remplie. L'intensité était si faible qu'il fallait une durée d'irradiation de 3,5 heures pour utiliser complètement l'oxygène d'un tube clos. Les cellules étaient d'ailleurs toujours ouvertes et

on n'a observé aucun effet dû au déficit en oxygène pour des irradiations durant jusqu'à 20 heures.

La partie la plus importante du travail expérimental a été poursuivi ultérieurement avec une source de 850 curies de cobalt, installée sur le modèle de celle de HOCHANADEL et GHORMLEY ([15]), mais comportant des perfectionnements pour monter et descendre plus facilement la source. A l'intérieur de la zone la plus fortement irradiée, dans cette remarquable installation, l'intensité de l'énergie absorbée était constante, à plus de 5 % près, pour tous les points d'un volume de 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse ; sa valeur était de $5,5.10^{17}$ eV/cm^3/min. (~ 9,400 r/min.) ; il était nécessaire d'envoyer de l'oxygène dans la solution pour conserver une oxygénation convenable pendant des durées d'irradiation supérieures à 7 minutes. La

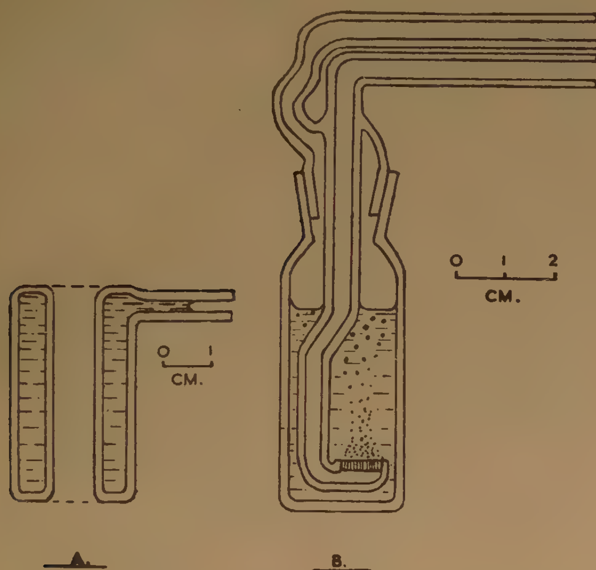


Fig. 2. — Cellules d'irradiation aux rayons γ du cobalt.

figure 2 B représente un schéma de la cellule, utilisée pour la première fois au laboratoire par G.-O. PHILIPS. En l'absence d'oxygène, on employait la technique de dégazage décrite ci-dessus, les irradiations s'effectuant dans des tubes de verre cylindriques scellés. On a également enlevé l'oxygène en faisant passer, à travers la solution à étudier, un courant d'azote purifié par passage dans une série de flacons laveurs. Le premier contenait du sulfate hypovanadeux 0,1 M et un excès d'amalgame de zinc ([16]) ; le second contenait 0,15 % d'anthraquinone sulfonate de sodium dans de la soude à 0,6 % en présence également d'un excès d'amalgame de zinc ([17]). Dans les deux cas, l'oxygène réagit avec la forme réduite d'un système oxydo-réducteur, la présence du zinc assurant à nouveau la réduction de la forme oxydée. Les deux méthodes de désoxygénation ont donné des résultats concordant de façon raisonnable si l'on tient compte de la faible reproductibilité obtenue en général pour les systèmes désoxygénés.

3. Méthodes analytiques.

a) *Détermination de l'acide phosphorique.*

La méthode employée a été tout d'abord développée par BRIGGS ([18]) et a été utilisée ensuite par de nombreux auteurs ([19, 20]). On forme en premier lieu l'acide phospho-molybdique en milieu acide 0,5 N, puis on le réduit par l'hydroquinone en présence de sulfite de sodium. Après un repos de 45 minutes, le développement de la coloration est complet et l'on effectue la mesure au spectrophotomètre (nous avons utilisé un hilger « Uvispeck ») à 740 mμ. L'étalonnage d'une solution standard de phosphate mono-potassique recristallisé deux fois donne une relation linéaire entre la densité optique et la concentration en phosphate correspondant à un coefficient d'extinction moléculaire de 3.800 $(mole/litre)^{-1}$ cm^{-1}. Cette méthode ne permet pas de distinguer l'acide phosphorique de certains esters phosphoriques instables (par exemple acyl phosphates) qui sont rapidement hydrolysés dans ces conditions d'acidité. Elle mesure, par conséquent, la somme des phosphates minéraux et hydrolysables présents dans le système ; on l'appellera, dans cet article, le « phosphate total ».

b) *Détermination du phosphate inorganique par la méthode de Lowry-Lopez ([21]).*

Cette méthode a été initialement mise au point pour obvier aux limites que présente la méthode (*a*). On a choisi les conditions, de telle sorte que le pH final de la solution ne soit pas inférieur à 4. Le principe en est le même que précédemment, sauf le fait que l'acide ascorbique constituait l'agent réducteur et que le phosphate de molybdène était dilué dans des solutions d'acide sulfurique peu concentrées. On a employé pour stabiliser le pH un tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium, afin que les acyl phosphates, dans le cas où ils seraient présents, ne soient hydrolysés que très lentement pendant le temps de l'analyse. La couleur bleue se développe pratiquement immédiatement et on a effectué les mesures à 5 minutes d'intervalle à la longueur d'onde de 740 mμ. Les résultats extrapolés au temps 0 donnaient la valeur du phosphate minéral seul L'étalonnage avec une solution standard de phosphate mono-potassique a donné un coefficient d'extinction moléculaire de 4.110 $(mole/litre)^{-1}$ cm^{-1}

c) *Détermination des phosphates d'acyle.*

La méthode employée est due à Lipmann et Tuttle ([22]). On ajoutait à la solution irradiée une solution d'hydroxylamine dans des conditions définies de façon à former le dérivé de l'acide hydroxamique, qui donne ensuite une couleur rouge avec une solution de chlorure ferrique. Cette couleur était très stable et la densité optique était mesurée à 510 mμ. Cette méthode est relativement peu sensible du fait que le coefficient d'extinction moléculaire est seulement de 551 (mole/litre)$^{-1}$ cm^{-1}. Selon la recommandation des auteurs, on a employé pour l'étalonner de l'anhydride succinique.

d) *Eau oxygénée.*

On a eu recours à deux méthodes différentes. La première était basée sur la coloration du sulfate de titane en solution acide ([23]). Les mesures étaient effectuées à 400 mμ et l'étalonnage avec des solutions standards d'eau oxygénée a donné un coefficient d'extinction moléculaire de 718 (mole/litre)$^{-1}$ cm^{-1}.

Une méthode plus sensible est due à Ghormley ([14]) et dépend de la formation de l'ion I_3^- en solution dans l'iodure de potassium tamponné à pH 4,5. Le coefficient d'extinction moléculaire est alors de 25.000 (mole/litre)$^{-1}$ cm^{-1}.

Tous les dosages d'eau oxygénée ont été faits immédiatement après l'irradiation afin de diminuer les effets de réactions secondaires entre les produits.

e) *Caractérisation et dosage des aldéhydes.*

On a isolé les aldéhydes dans les solutions irradiées sous forme de dinitro-phényl-hydrazones et on les a caractérisés par chromatographie sur papier selon la technique de Meigh ([25]). On n'a observé qu'une seule tache correspondant à un seul aldéhyde défini pour chacun des esters éthyl, *n*-propyl, *n*-butyl et *n*-amyl : l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde et le valéraldéhyde respectivement. Les valeurs des R_F concordaient exactement avec celles de témoins chromatographiés sur le même papier. On isolait les dérivés en les extrayant par du tétrachlorure de carbone ; il semble peu vraisemblable que des dérivés de cétophosphates, s'il s'en trouvait, puissent être entraînés par cette méthode, puisque la plupart des esters mono-phosphoriques en solutions aqueuses ne sont pas facilement extraits par les solvants organiques.

Le dosage de la fonction aldéhyde libre a été effectuée par la méthode de Johnson et Scholes ([26]) qui est basée à nouveau sur l'extraction par le tétrachlorure de carbone des 2:4 dinitrophénylhydrazones. On a étalonné cette méthode pour chaque aldéhyde respectivement avec des échantillons purs des dérivés appropriés. Les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire étaient, à 430 mμ, 15.500, 15.800, 13.800 et 17.900 (mole/litre)$^{-1}$ cm^{-1} pour l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde et le valéraldéhyde respectivement.

On a essayé la méthode de Lappin et Clark ([27]), qui ne nécessite pas l'extraction de l'hydrazone, sans parvenir à obtenir des résultat reproductibles. Nous sommes donc en accord complet avec Mendelowitz et Riley ([28]) quant aux limites qu'il convient de poser à cette variante particulière.

f) *Détermination du formaldéhyde et de l'acide formique.*

On a pensé que ces dérivés constituaient vraisemblablement les produits de l'irradiation de l'ester mono-méthyl-phosphorique en solution aqueuse. L'aldéhyde formique a été dosé tout d'abord par la coloration obtenue en solution sulfurique avec l'acide chromotropique ([29]). L'acide formique était ensuite réduit en formaldéhyde par du magnésium et de l'acide chlorhydrique ([30]) et dosé comme ci-dessus. La précision de cette méthode, pour le dosage de mélanges d'acide formique et de formaldéhyde, est assez limitée d'autant que le rendement de conversion de la réduction n'est que 28 % de la valeur théorique. On doit doser l'aldéhyde formique immédiatement après l'irradiation des solutions d'ester méthyl phosphorique pour ne pas obtenir des valeurs irréproductibles. Si on laisse la solution reposer quelque temps après l'irradiation la teneur en formaldéhyde diminue jusqu'à devenir négligeable. C'était dans ces conditions que l'on mesurait l'acide formique par réduction. L'acide chromotropique était ajouté dès que la réduction était achevée pour éviter les pertes en aldéhyde par réaction secondaire. Les résultats donnés pour l'acide formique peuvent donc comprendre de l'aldéhyde formique formé par irradiation et oxydé ensuite en acide formique par des réactions secondaires. Les méthodes ont été étalonnées avec des solutions standards d'aldéhyde formique et d'acide formique. Les coefficients d'extinction moléculaires, mesurés à 570 mμ, étaient respectivement de 15.750 et 4.370 (mole/litre)$^{-1}$ cm^{-1}.

III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Solution contenant de l'oxygène.

Les figures 3, 4 et 5 représentent la quantité de phosphate total libéré, à pH 8 par irradiation de solutions d'esters mono-alcoyl-phosphoriques en fonction de l'énergie absorbée. Comme il a été dit plus haut, ce rendement représente la somme des phosphates minéraux et produits labiles. Pour chaque soluté étudié, le rendement était rigoureusement

proportionnel à l'énergie absorbée jusqu'à 50 % de la concentration initiale en phosphate. Le rendement était indépendant de la concentration initiale, pourvu qu'elle soit supérieure à 10^{-3} M. Les rendements absolus (molécules/100 eV) pour les trois sources de rayonnements étudiés sont résumés dans le tableau I.

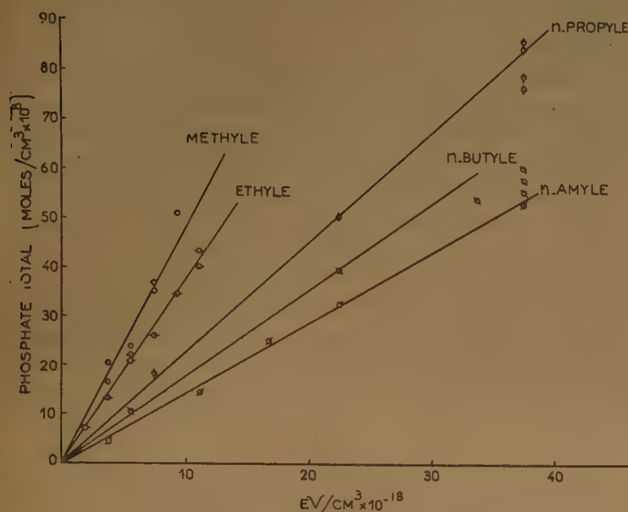


Fig. 3. — Formation de phosphate total (irradiation par électrons aux vitesses d'adsorbtion de $3{,}8 \times 10^{17}$—$3{,}8 \times 10^{18}$ eV./min./cm³ a pH 8).

On observe en général dans notre laboratoire que la reproductibilité est moins bonne avec un faisceau d'électrons qu'avec les sources de rayons γ. Si l'on tient compte de ce fait, on voit que les rendements observés sont indépendants de l'intensité et de l'énergie des électrons dans le domaine étudié. Il est également possible que dans le cas du composé *n*-butylé des irradiations plus courtes du faisceau d'électrons conduisent à une valeur plus correcte quand on considère dans ce cas, l'importance du phosphate libéré après l'irradiation (voir plus bas).

Dans la figure 6, on a représenté le rapport des phosphates inorganiques et des acyl-esters au phosphate total produit pour les composés éthylés, *n*-propylés et *n*-butylés. La figure 7 représente les résultats des dosages du phosphate inorganique dans le cas des cinq solutés après irradiation-γ au cobalt. Sauf pour le composé méthylé, le rendement absolu était indépendant du soluté et égal à 1,0 à pH 8. La diminution du rendement en phosphate total de l'éthyl au *n*-amyl était due à une diminution corrélative du rendement en acyl phosphate, tandis que la part du phosphate minéral restait remarquablement constante.

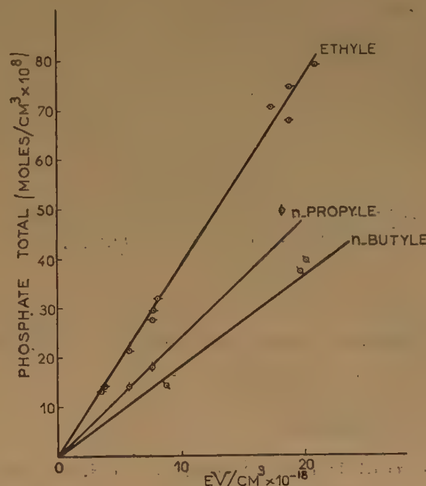


Fig. 4. — Formation de phosphate total (irradiation aux γ du cobalt à 19×10^{16} eV./cm³min), pH 8.

TABLEAU I

Rendements en phosphate à pH 8 en présence d'oxygène

	Electrons (1 MeV)			Rayons γ du cobalt 60			
Intensité	$3{,}8 \times 10^{17}$-$3{,}8 \times 10^{18}$ eV/cm²/min.			$1{,}9 \times 10^{16}$ eV/cm³/min.	$5{,}5 \times 10^{17}$ eV/cm³/min.		
Soluté	G(total)	G(inorg.)	G(acyl)	G(total)	G(total)	G(inorg.)	G(acyl)
Méthyl	2,88 ± 0,25	2,88 ± 0,25	0	—	2,70 ± 0,05	2,70 ± 0,05	0
Ethyl	2,25 ± 0,08	0,95 ± 0,08	1,30 ± 0,08	2,31 ± 0,07	2,34 ± 0,04	1,02 ± 0,04	1,32 ± 0,04
n-propyl	1,35 ± 0,06	1,00 ± 0,06	0,35 ± 0,06	1,44 ± 0,07	1,41 ± 0,03	1,02 ± 0,03	0,39 ± 0,03
n-butyl	1,05 ± 0,09	0,86 ± 0,09	0,19 ± 0,09	1,10 ± 0,08	1,14 ± 0,04	1,02 ± 0,04	0,12 ± 0,04
n-amyl	0,87 ± 0,07	0,87 ± 0,07	—	—	0,96 ± 0,04	0,96 ± 0,04	—

La variation du rendement en phosphate total avec le pH est indiquée figure 8 et correspond à des mesures effectuées immédiatement après l'irradiation. Toutes les courbes représentent un maximum autour de pH 8, et les composés méthylés et éthylés un minimum du côté acide à pH 4-5.

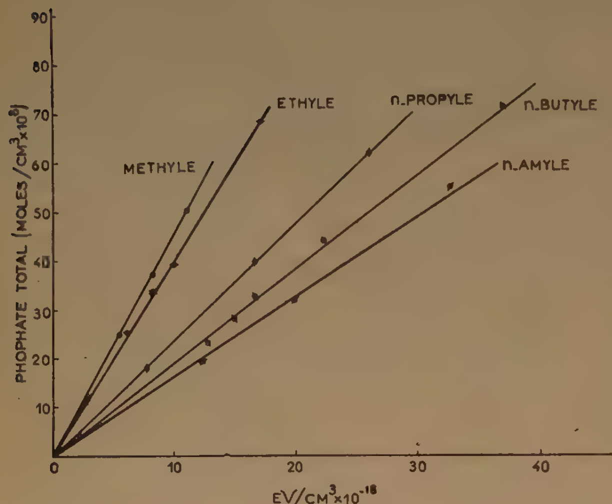


Fig. 5. — Formation de phosphate total (irradiations aux γ du cobalt à 55 × 10^{17} eV./cm^3/min.) pH 8.

Nous allons maintenant considérer en détail chaque soluté l'un après l'autre.

Phosphate de méthyle.

A pH 8, tout le phosphate libéré est du phosphate inorganique. On a obtenu par les deux méthodes analytiques des résultats identiques pour les ions phosphates tandis que les dosages des groupes acyl ont donné des résultats négatifs. La valeur moyenne du rendement est de 2,8 molécules/100 eV sans formation d'acyl phosphate ou d'autres composés labiles. A notre connaissance, on n'a pas encore isolé de composé correspondant au phosphate de formyle $HCO.O.PO_3H_2$ (31). Comme les phosphates d'amyle sont d'autant plus labiles que la longueur de la chaîne est plus courte, il semble vraisemblable qu'une telle substance, même si elle se forme dans une suite de réactions, n'ait qu'une existence transitoire avant de se scinder par hydrolyse pour donner de l'acide formique et du phosphate minéral.

On n'a observé dans le cas de ce soluté, aucune libération de phosphate inorganique après la durée de l'irradiation. La figure 9 montre les résultats de dosages de H_2O_2 effectués à différents pH. Les deux méthodes décrites plus haut ont donné des résultats identiques. Aux pH élevés, la forte incurvation des courbes représentant la variation du rendement en fonction de l'énergie absorbée rend difficile l'évaluation du rendement initial. En milieu plus acide, les courbes sont moins incurvées et donnent un rendement initial à pH 3 de $G_{H_2O_2} = 3{,}3$. D'après la forme des courbes obtenues, il semble probable que le rendement initial reste le même dans ce domaine d'acidité.

Les résultats des dosages de formaldéhyde dans les solutions irradiées sont portés figure 10. Le rendement initial $G_{H_2O_2}$ à pH 8 a environ la valeur de 0,4. Il semble évident que des réactions secondaires interviennent de façon importante entre l'aldéhyde formique et l'eau oxygénée. SATTERFIELD et autres (35) ont signalé que l'eau oxygénée pouvait oxyder cet aldéhyde en acide formique, en solution acide, par l'intermédiaire d'un dérivé peroxydé. Comme il a été déjà dit, l'acide formique peut comprendre une partie de l'aldéhyde formique produite initialement et transformée ultérieurement en acide formique. D'après la figure 10, le rendement initial en acide formique est $G_{HCOOH} = 2{,}4$.

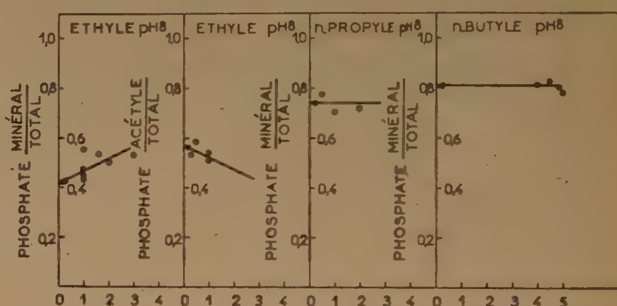


Fig. 6. — Rendements relatifs du phosphate minéral et du phosphate d'acyle au phosphate total. (Irradiation par électrons).

Phosphate d'éthyle.

Les résultats à pH 8 accusent une importante différence entre le rendement en phosphate total et celui en phosphate inorganique (fig. 3, 4 et 5) ; les dosages de phosphate d'acyle fournissaient des valeurs non nulles et un bilan correct entre la somme phosphate inorganique + phosphate d'acyle (dans ce cas acétyle) et le phosphate total. Les rapports entre les deux premiers et la somme sont indiqués figure 6 pour des dosages effectués à des temps variables après l'irradiation. Comme on sait que le phosphate d'acétyle s'hydrolyse à 50 % en 3 heures à pH 7,4 et 38° C (32), on doit s'attendre à une baisse de la teneur par stockage à la température ambiante, ce qui explique l'augmentation du phos-

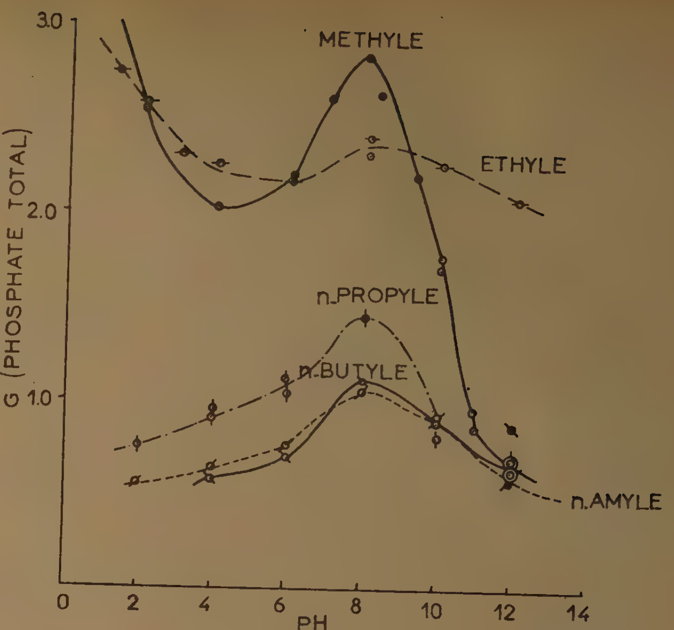


Fig. 7. — Formation de phosphate minéral (irradiation aux γ du cobalt à 55 × 10^{17} eV./cm³/) pH 8.

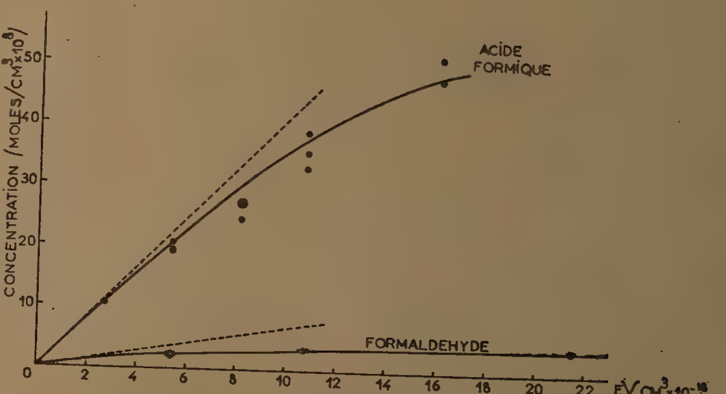


Fig. 8. — Variation du rendement en phosphate total avec le pH.

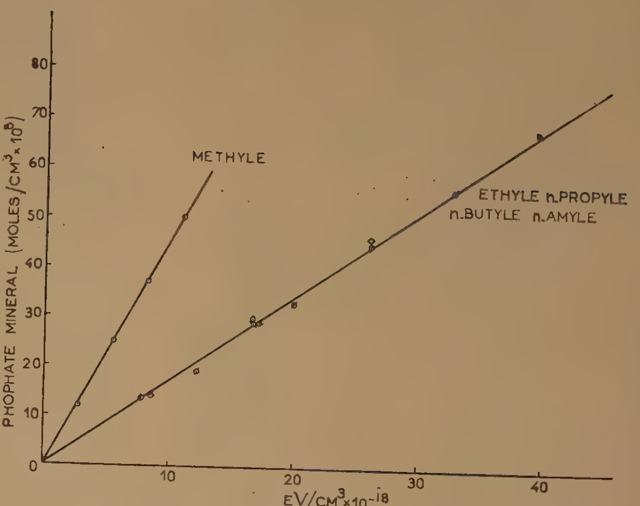


Fig. 9. — Formation d'eau oxygénée dans des solution de phosphate de méthyle (rayons γ) à ~ 5,5 × 10^{17}eV./cm³/min.

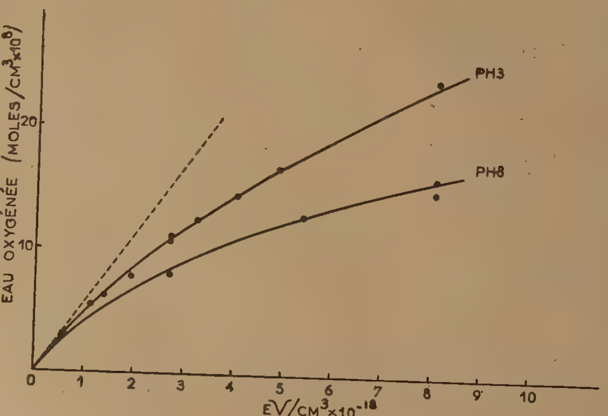


Fig. 10. — Production d'acide formique et de formaldehyde dans des solutions de phosphate de méthyle à pH 8 (rayons γ à 5,5 × 10^{17}eV./cm³/min).

phate inorganique et la diminution du phosphate d'acétyle. En extrapolant les résultats au temps 0, on obtient pour les deux rapports les valeurs de 0,42 et 0,57. Comme les deux déterminations sont indépendantes, leur somme rend compte de la totalité de phosphate (99 %) mesuré par la méthode de BRIGGS. Les rendements absolus sont $G_{PO_4^{3-}} = 1,0$ et $G_{Acyl} = 1,3$ molécules/100 eV.

Il ne faut pas confondre cette lente hydrolyse du phosphate d'acyle avec l'effet prolongé, observé dans le cas des dérivés *n*-propylé, *n*-butylé et *n*-amylé. L'effet prolongé est constitué par une augmentation du phosphate total et ne comprend aucune contribution de l'hydrolyse de phosphates d'acyle. Il n'a pas été observé dans le cas de l'irradiation de solutions de mono-éthyle phosphate.

Les résultats obtenus pour l'eau oxygénée à différents pH sont portés figure 11. La forme de ces courbes, ainsi que l'effet d'une augmentation de pH, sont semblables à ceux obtenus pour le dérivé méthylé. Elles permettent de donner pour le rendement initial $G_{H_2O_2} = 2,9$.

Les valeurs trouvées pour l'aldéhyde sont portées figure 12. Pour ce soluté, les rendements en acétaldéhyde sont de G = 1,2 à pH 2 et 0,85 à pH 8. Ces chiffres montrent que l'aldéhyde et le phosphate inorganique sont produits en quantités équivalentes.

Phosphate de n-propyle.

Le rendement en phosphate total à pH 8 diminue encore en passant du phosphate d'éthyle au phosphate de propyle, G = 1,4 au lieu de 2,3 (fig. 3, 4, 5). Le phosphate minéral est sans changement $G_{PO_4^{3-}} = 1.0$ (fig. 7). La différence, ici encore, est due au phosphate de propionyle. Par stockage après l'irradiation, le phosphate total augmente pendant plusieurs jours jusqu'à 15 % environ de sa valeur initiale (fig. 13).

Jusqu'ici, la production d'eau oxygénée n'a été mesurée, dans le cas de ce soluté, qu'à pH 2, mais on observe alors un désaccord entre les résultats des dosages par le sulfate de titane et par dosimétrie, les premiers étant plus faibles que les seconds (fig. 14). On a remarqué une lente augmentation de l'absorption de la solution iodurée pendant l'heure qui suit le mélange de la solution irradiée avec le réactif. La valeur initiale donnée par l'iodométrie correspondait exactement à celle de la méthode au titane, mais la valeur finale, à l'équilibre, était considérablement supérieure. Par exemple, à pH 2, $G_{H_2O_2} = 1,8$ par la méthode au titane tandis que la valeur finale par iodométrie était de 3,2. EGERTON et coll. [36] ont observé que la réaction entre les hydroperoxydes et l'iodure est souvent lente et il paraît légitime de supposer que les peroxydes sont responsables de cette augmentation.

Les résultats de quelques dosages d'aldéhydes à pH 2 et 8 sont portés fig. 12. On obtient pour le rendement à ces deux pH la valeur G = 0,8 avec une bonne précision.

Phosphate de n-butyle.

Le rendement en phosphate total diminue encore si l'on augmente la longueur de la chaîne carbonée. Avec des électrons rapides G total initial = 1,05 mol./100 eV, tandis qu'avec les γ du cobalt, on obtient la valeur légèrement supérieure de 1,14. La différence entre les rendements en phosphate total et inorganique, environ 0,15, représente une faible contribution des phosphates d'acyle.

L'effet prolongé observé pour ce soluté est beaucoup plus important que pour les solutions du dérivé *n*-propyle et représente une augmentation de 60 à 80 % du phosphate total initial. Cet effet a été observé dans tout le domaine de pH étudié et n'est ni plus rapide ni plus important en milieu acide. La courbe de la figure 13 montre que la vitesse diminue régulièrement avec le temps après l'irradiation. Pour avoir sa valeur complète, il faudrait faire des mesures jusqu'à 200 heures après l'irradiation. On n'a fait jusqu'ici aucune mesure de l'eau oxygénée. Les rendements en butyraldéhyde à pH 2 et 8 sont représentés figure 12 et sont de 0,65 et 0,8 cette dernière valeur étant analogue à celle trouvée pour le phosphate de propyle à pH 8.

Phosphate de n-amyle.

Le rendement en phosphate total G = 0,87-0,96 a été le plus faible que l'on ait observé. On n'a pas trouvé de phosphate d'acyl. Les deux dosages de phosphate concordaient parfaitement, ce qui prouve que le phosphate libéré était entièrement minéral. On a, à nouveau, mesuré un léger effet prolongé, le rendement en phosphate augmentant de 15 à 25 % de sa valeur initiale (fig. 13). On n'a encore effectué aucun dosage d'eau oxygénée sur ce système.

Les mesures du rendement en valéraldéhyde aux pH 2 et 8 conduisent à la valeur provisoire G = 0,8 analogue à celle trouvée dans le cas des deux phosphates précédents.

2. Solutions privées d'oxygène.

Les résultats sous vide sont moins reproductibles que les précédents. En outre, les irradiations par un flux d'électrons à une forte intensité conduisent à des rendements en phosphate plus faibles que ceux

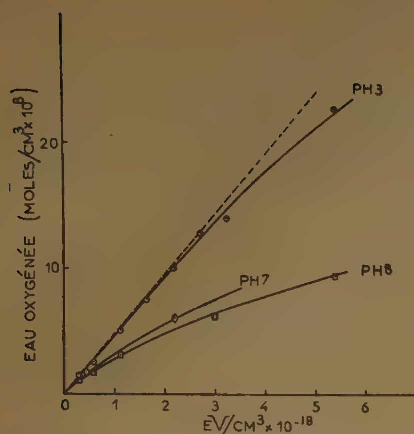


Fig. 11. — Formation d'eau oxygénée dans des solutions de phosphate éthyle (rayons γ) à 5,5 × 10^{17} eV./cm^3/min.

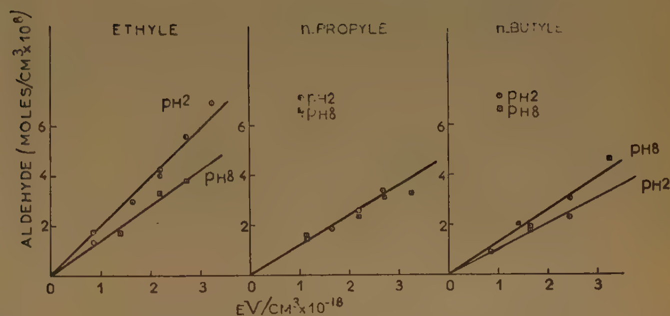


Fig. 12. — Formation d'aldéhyde (irradiations aux rayons γ du Co à 5,5 × 10^{17}/eV./min).

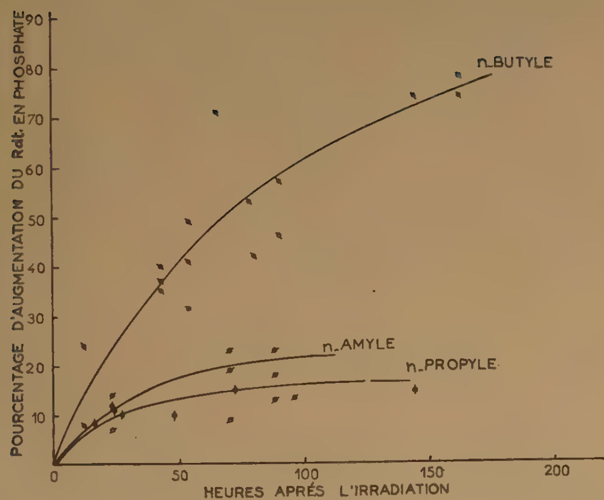


Fig. 13. Effet prolongé pour les phophates d'alcoyles à pH 8.

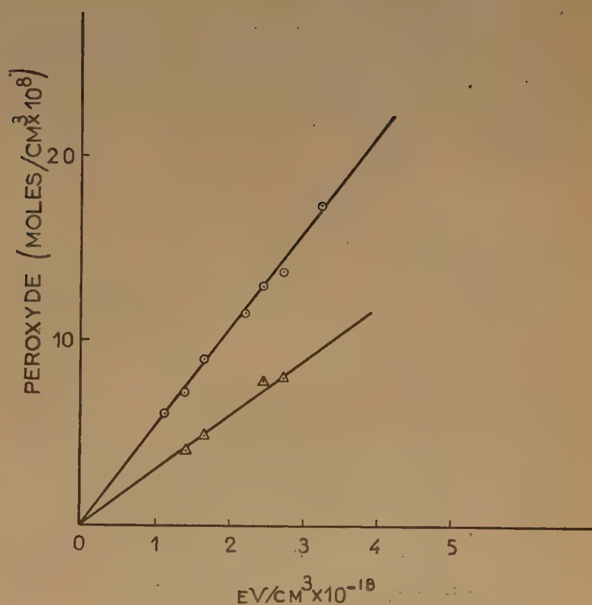


Fig. 15. — Formation de peroxyde dans des solutions de phosphate n-propyle (rayons γ à ∼ 5,5 × 10^{17} eV/cm^3/min. ⊙ iodométrie, Δ méthode au sulfate de titane)

Tableau II

Rendements en phosphate total sous vide à pH 8

	Electrons (1 MeV)	Cobalt
Intensité	1,46 10^{20} eV/cm²/min.	5,45 × 10^{17} eV/cm³/min
Soluté	*G (total)*	*G (total)*
Methyl	0,78	1,1
Ethyl	0,45 ± 0,03	0,59
n-propyl ..	0,38 ± 0,03	0,52
n-butyl ...	0,24	∼ 0,30
n-amyl ...	0,23	∼ 0,30

obtenus par irradiation aux rayons γ du cobalt, d'une intensité 250 fois plus petite. On peut attribuer ce résultat à un effet propre de l'intensité de l'énergie absorbée. Ces rendements sont au moins trois fois plus faibles que ceux obtenus en présence d'oxygène.

Les résultats expérimentaux en l'absence d'oxygène présentent deux points particulièrement intéressants :

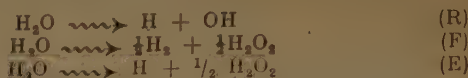
1. pour chaque soluté examiné, le phosphate libéré n'était présent que sous forme minérale. On n'a trouvé aucune trace de phosphate d'acyle ;

2. on n'a observé dans les irradiations des phosphates de *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle en absence d'oxygène aucun effet prolongé du type décrit dans la section I.

IV. INTERPRÉTATION

1. — *a*) L'ensemble des résultats expérimentaux décrits n'est certes pas suffisant pour élucider complètement le mécanisme des actions observées, surtout pour les dernières étapes de la réaction et les solutions les plus acides. Le fait que le rendement initial reste constant tant que la concentration du soluté est supérieure à 10^{-3} M indique que les transformations chimiques sont dues à l'action de radicaux formés par l'absorption des radiations ionisantes par le solvant. Nous ne proposerons, pour l'instant, qu'une interprétation limitée aux rendements initiaux dans des solutions voisines de la neutralité (pH 8) car le travail expérimental reste en cours.

Les premières conceptions ([41], [42]) de l'action de radiations ionisantes sur l'eau ont été passablement développées ces dernières années et l'état actuel de la question est décrit dans des articles généraux ([37], [43], [44]). La formation des entités chimiques primaires produites dans l'eau peut être représentée par les trois réaction suivantes :



$$H_2O \rightsquigarrow H + OH \quad (R)$$
$$H_2O \rightsquigarrow \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}H_2O_2 \quad (F)$$
$$H_2O \rightsquigarrow H + {}^{1}/_{2}\ H_2O_2 \quad (E)$$

Hart, dans un article très récent ([45]) a fait l'hypothèse que, pour des électrons rapides et des rayonnements γ durs, la réaction E est peu importante pour des pH compris entre 3 et 12 où les rendements primaires sont de :

$$\left.\begin{array}{l} G_R = G_H = G_{OH} = 3.0 \pm 0.2 \\ G_{H_2} = G_{H_2O_2} = 0.45 \pm 0.05 \end{array}\right\} \text{molécules/100 eV}$$

En milieu plus acide, l'accord entre son travail et celui de Sworski n'est pas aussi bon que l'on pourrait le désirer. En présence d'oxygène moléculaire, les atomes d'hydrogène réagissent rapidement pour former un radical :



$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \quad (1)$$

L'action des radicaux hydroxyles sur les solutés organiques conduit généralement, par départ d'un atome d'hydrogène, à la production d'un radical organique qui peut lui-même réagir avec l'oxygène pour former un radical organique peroxydé :



$$RH + OH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \quad (2)$$



$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \quad (3)$$

Ces composés réagissent ultérieurement et conduisent à des produits plus stables susceptibles d'être mis en évidence par l'analyse.

b) Les solutions oxygénées d'esters monophosphoriques conduisent à des mélanges de phosphate d'acyl, de phosphate minéral (H_3PO_4), et d'un aldéhyde ayant le même nombre d'atomes de carbone que le groupement alcoylé. Les rendements en ces deux derniers composés sont pratiquement équivalents. La formation du premier, mais non du second, nécessite la présence d'oxygène, tandis que le rendement en phosphate minéral est plus élevé dans les solutions oxygénées. Comme les rendements en phosphates minéraux et d'acyl sont indépendants de l'intensité de l'énergie absorbée, il est vraisemblable que deux mécanismes distincts entrent en jeu.

A pH 8, et pour les esters d'éthyle et d'amyle, les rendements sont légèrement plus faibles que ceux en phosphate minéral. Ce fait peut signifier que des réactions secondaires donnent naissance à de petites quantités d'acide phosphorique ($G = 0{,}2$). D'autre part, il est possible qu'une faible quantité d'aldéhyde soit transformée en acide carboxylique et eau oxygénée dans les solutions légèrement alcalines ([35], [47], [48], [49]). Il est nécessaire, pour vérifier ce fait, d'étudier la formation d'aldéhyde pour de plus fortes doses d'énergie absorbée. En première approximation, on admettra que les deux rendements en aldéhyde

et en acide phosphorique minéral, sont identiques. On peut écrire dans ce cas la suite de réactions suivantes :


$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H + 2\,OH \quad (R)$$

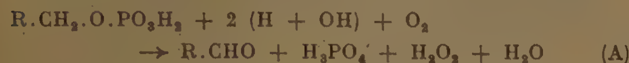

$$R.CH_2.O.PO_3H_2 + OH \rightarrow R.\dot{C}H.O.PO_3H_2 + H_2O \quad (2)$$


$$R.\dot{C}H.O.P_3H_2 + OH \rightarrow R.CH(OH).O.PO_3H_2 \rightarrow R.CHO + H_3PO_4 \quad (4)$$


$$2\,H + 2\,O_2 \rightarrow 2\,HO_2 \quad (1)$$


$$2\,HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5)$$

Ce qui donne au point de vue stoéchiométrique :


$$R.CH_2.O.PO_3H_2 + 2\,(H + OH) + O_2 \rightarrow R.CHO + H_3PO_4 + H_2O_2 + H_2O \quad (A)$$

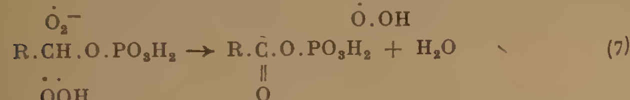
La décomposition rapide de l'acide phosphorique α hydroxyl-mono-alcoylé (réaction 4) semble vraisemblable du fait que l'on ne trouve pas dans Beilstein de références pour la synthèse de tels composés, tandis que les dérivés β hydroxylés des phosphates d'éthyle et de *n*-propyle ont été préparés [50]. Le mécanisme proposé conduit à des rendements en eau oxygénée identiques à ceux en acide phosphorique minéral. Les rendements initiaux trouvés expérimentalement pour cette substance sont en fait beaucoup plus élevés que l'on ne peut s'y attendre du fait de la réaction (F).

c) La formation de phosphate d'acyle nécessite la présence d'oxygène moléculaire et son rendement augmente lorsque la longueur de la chaîne alcoylée décroît. On supposera que cet accroissement va jusqu'au phosphate de méthyle bien que l'on n'ait pas pu mettre en évidence d'acide formyle phosphorique (voir section III). Scholes et Weiss [2] ont émis l'hypothèse que le phosphate d'acétyle était produit à partir de phosphate d'éthyle par élimination d'eau par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde :


$$R.CH_2.O.PO_3H_2 + OH \rightarrow R.\dot{C}H.O.PO_3H_2 + H_2O \quad (2)$$


$$R.\dot{C}H.O.PO_3H_2 + O_2 \rightarrow R.CH(O_2^-).O.PO_3H_2 \quad (3)$$


$$R.CH(O_2^-).O.PO_3H. + HO_2 \rightarrow R.CH(OOH).O.PO_3H_2 + O_2 \quad (6)$$


$$R.CH(OOH).O.PO_3H_2 \rightarrow R.C(=O).O.PO_3H_2 + H_2O \quad (7)$$

Ce schéma ne conduit pas à la formation d'eau oxygénée ; lorsqu'on l'utilise en même temps que le schéma (A) pour interpréter les résultats expérimentaux dans les cas des esters de méthyle et d'éthyle, il ne rend pas compte des rendements élevés obtenus pour H_2O_2. Si l'on remplace les réactions (6) et (7) pour la suite suivante :

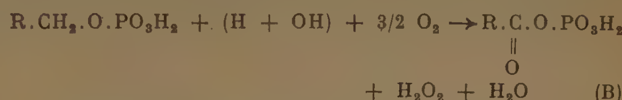

$$1/2\,(2\,R.CH(O_2^-).O.PO_3H_2 \rightarrow 2\,R.CH(O^-).OPO_3H_2 + O_2) \quad (8)$$


$$R.CH(O^-).O.PO_3H_2 + O_2 \rightarrow R.C(=O).O.PO_3H_2 + HO_2 \quad (9)$$

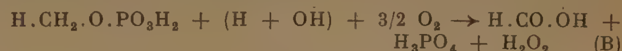

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \quad (1)$$


$$2\,HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5)$$

Les réactions (2), (3), (8), (9), (1) et (5) conduisent à l'équilibre stoéchiométrique :

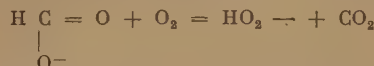

$$R.CH_2.O.PO_3H_2 + (H + OH) + 3/2\,O_2 \rightarrow R.C(=O).O.PO_3H_2 + H_2O_2 + H_2O \quad (B)$$

Dans le cas d'ester mono-méthyl-phosphorique, en admettant l'hydrolyse rapide de l'acide formyl-phosphorique, on obtient :


$$H.CH_2.O.PO_3H_2 + (H + OH) + 3/2\,O_2 \rightarrow H.CO.OH + H_3PO_4 + H_2O_2 \quad (B)$$

Une réaction de dismutation semblable à (8) a été proposée récemment [51] pour expliquer certains aspects de la radiolyse de solutions oxygénées d'acide acétique. De plus, les auteurs avaient constaté la formation d'acide succinique, qui constitue, en l'absence d'oxygène, le produit principal par recombinaison des radicaux CH_2COOH. Ceci constitue, en quelque sorte, une justification de la suggestion que les radicaux OH peuvent entrer en compétition avec l'oxygène moléculaire pour les radicaux organiques formés selon (2), ce qui est conforme à notre proposition selon laquelle les schémas A et B ont lieu simultanément dans le cas considéré.

Une réaction analogue à (9) a été utilisée par Hart [38] dans le mécanisme qu'il a donné de l'oxydation de l'acide formique par les rayonnements ionisants :


$$H\,C(O^-) = O + O_2 = HO_2^- + CO_2$$

2. — Il est possible de rendre compte des rendements initiaux à pH 8 pour les phosphates d'éthyle et de méthyle par les schémas (A) et (B). Dans les deux cas, on admet un rendement moléculaire en $G^M_{H_2O_2} = 0{,}5$ dans l'eau irradiée (F).

1. Phosphate d'éthyle.

Les calculs sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Rendements mesurés. Molécules/100 eV	Les schémas A et B entraînent la consommation de la production de :		
Acyl-phosphate = 1,3	$(H + OH) = 1{,}3$	$H_2O_2 = 1{,}3$	
$H_3PO_4 = 1{,}0$			
Aldéhyde = 0,85-1,0	$(H + OH) = 1{,}7\text{-}2{,}0$	$H_2O_2 = 1{,}0$ $G^M_{H_2O_2} = 0{,}5$	$H_3PO_4 = 1{,}0$
$H_2O_2 = 2{,}9$			
	$\Sigma\,(H + OH) = 3{,}0\text{-}3{,}3$	$\Sigma\,(H_2O_2) = 2{,}8$	

2. Phosphate de méthyle.

Les calculs sont moins sûrs pour les raisons suivantes :

a) le rendement en formaldéhyde n'est pas connu avec précision ($G_{CH_2O} \sim 0{,}4$) ;

b) le rendement en acide formique mesuré peut comprendre le formaldéhyde après qu'il ait été oxydé par H_2O_2. Il est peu vraisemblable que tout l'acide formique prennent naissance sous forme d'aldéhyde car son oxydation consommerait tant d'eau oxygénée que l'on ne pourrait valablement expliquer les rendements élevés obtenus pour cette substance. Ainsi, $G_{HCO_2H} = 2{,}0$, mais peut être aussi plus élevé, jusqu'à 2,4 ;

c) si $G_{HCO_2H} = 2$, les schémas A et B ne permettent pas de rendre compte de tout le phosphate minéral obtenu et on doit alors ajouter un troisième processus pour la différence de 0,4. Les réactions (1), (2) et (3), suivies de :

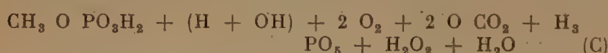


$$H_2.C.O.PO_3H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + CO_2 + H_3PO_4 \quad (10)$$



$$O_2^-$$

conduisent à former de l'eau oxygénée et du phosphate minéral sans autre produit organique avec le bilan :



$$CH_3\ O\ PO_3H_2 + (H + OH) + 2\ O_2 + 2\ O\ CO_2 + H_3PO_5 + H_2O_2 + H_2O \quad (C)$$

Les diverses possibilités sont données ci-dessous :

des rendements en phosphate minéral et par la nature des aldéhydes produits. Au moins deux ou trois paires de radicaux (pour 100 eV) sont utilisés à cette position. Le point d'attaque dans les chaînes carbonées peut être prédit de façon assez probable [4] et il semble que le départ d'hydrogène devient progressivement plus difficile selon la suite $>CH(OH)$, $—CH_2$, $—CH_3$. Nos résultats expérimentaux sont en faveur d'un départ plus facile de l'hydrogène de $\begin{smallmatrix}—C\\—O\end{smallmatrix} > CH_2$ que de $\begin{smallmatrix}—C\\—C\end{smallmatrix} > CH_2$. Il n'existe pas de données sur l'énergie de dissociation de la liaison (D_{C-H}) qui confirment qu'elle soit réduite au voisinage d'un atome d'oxygène, quoique GOWENLOCK l'ait admis en se basant sur des considérations cinétiques [52].

La formation de phosphate d'acyl (schéma B) devient moins importante relativement au phosphate inorganique (schéma A), comme la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente. Ceci peut signifier que des influences stériques diminuent la probabilité de la réaction de dismutation [8] ou l'addition préalable de l'oxygène moléculaire (ou les deux) sans changer la probabilité d'addition du petit radical OH au radical organique formé initialement. D'autre part, les radicaux α peroxydés peuvent conduire à d'autres produits, pas encore déterminés, dans le cas des homologues supérieurs de la série étudiée.

Rendements mesurés	Les schémas (A) + (B) + (C) nécessitent : la consomm. de (H + OH)		la production de H_2O_2		H_3PO_4	
	$A + B' + C$ ou	$A + B'$	$A + B' + C$ ou	$A + B'$	$A + B' + C$ ou	$A + B'$
$H_3PO_4 = 2{,}8 + 0{,}1$						
$H_2O_2 = 3{,}3$			$G^M_{H_2O_2} = 0{,}5$	0,5		
$CH_2O = \sim 0{,}4$	0,8	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4
$HCOOH = 2{,}0$ ou 2,4	2,0	2,4	2,0	2,4	2,0	2,4
$CO_2 = 0{,}4$	0,4	—	0,4	—	0,4	—
	= 3,2	= 3,2	Σ = 3,3	Σ = 3,3	Σ = 2,8	Σ = 2,8

Un rendement pour la réaction R de $G_R = 3{,}2$ paires de radicaux /100 eV et un rendement moléculaire $G^M_{H_2O_2} = 0{,}5$/100 eV permettent ainsi d'expliquer les résultats. Les approximations faites ne peuvent qu'augmenter G_R, qui peut être en réalité un peu moindre.

3. — Les mécanisme proposés impliquent l'initiation de la réaction par l'attaque des radicaux hydroxyles sur le carbone en α de la chaîne alcoylée. Le fait que le départ d'hydrogène se produit de préférence sur le carbone en α pour toute la série des solutés étudiés est corroboré par l'importance

Pour l'ester *n*-propyl phosphorique et au-delà, on peut concevoir un départ initial d'hydrogène en position γ (ou δ). Les schémas (B) et (A) donneraient naissance dans ces conditions à des phosphates hydroxy-alcoylés (par exemple R CHOH CH_2 OPO_3 H_2) nettement stables et à des céto-phosphates (R CO CH_2 OPO_3 H_2). La présence d'un groupement carbonyle en position β augmenterait la tendance à l'hydrolyse de la liaison ester. Puisque l'on trouve une augmentation du phosphate minéral produit après l'irradiation dans le cas des dérivés *n*-propylés, *n*-butylés et *n*-amylés, il est logique d'en rendre

responsable de telles formes cétoniques. L'effet prolongé observé pour l'ester *n*-butyrique est beaucoup plus important que pour les esters *n*-propyl ou *n*-amyl, ce qui semble indiquer que la formation de groupes carbonyles en position γ ou β rend plus fragile la liaison ester du phosphate. Les dosages de H_2O_2 par les méthodes au titane ou à l'iodure sont en désaccord dans le cas de l'ester *n*-propylé. Ceci laisse supposer que des composés semblables aux hydroperoxydes peuvent également être présents [36] ; ils contribueraient en se décomposant lentement à l'effet prolongé observé. En fait, ils peuvent constituer les précurseurs immédiats des esters phosphoriques labiles. Des nouvelles estimations des peroxydes formés sont hautement souhaitables.

L'influence du pH sur les rendements en phosphate total indique que ces derniers peuvent être conditionnés par l'état sous lequel l'ester mono- alcoylphosphorique existe en solution [33]. Pour les cinq solutés, les rendements sont maxima au voisinage de pH 8, alors que l'on trouve un minimum pour les phosphates de méthyle et d'éthyle à pH 4 ou 5. La neutralisation du premier hydrogène, c'est-à-dire la formation de $[RO\ PO_3H]^-$, pour des solutions 10^{-3} M est compris entre 4,7 et 4,9. Les acides complètement ionisés $[RO\ PO_3]^{2-}$ ne se forment pas tant que le pH est supérieur à 8,7-8,9. La forme générale des courbes pour les homologues inférieurs est analogue à celles obtenues par Scholes et Weiss [5] dans le cas d'irradiation d'acide nucléique en solutions acides.

La courbure des courbes des rendements en H_2O_2, en fonction de la dose, qui est plus prononcée lorsque le pH augmente, rappelle le comportement similaire de l'acide lactique [Weiss et coll. [39]]. L'effet du pH sur les rendements en produits organiques et en acide phosphorique est très différent dans les deux cas.

En solutions désoxygénées, les résultats peuvent être interprétés par les réactions (R), (2) et (4), puisqu'il ne se forme pas de phosphate d'acyl et que l'on n'observe pas d'effet prolongé. L'attaque par les radicaux sur d'autres atomes de carbone qu'en position α conduirait à des phosphates β, γ ou δ hydroxyalcoylés qui sont bien stables à l'hydrolyse et ne seraient pas mesurés parmi les produits de la réaction. La diminution du rendement lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne découle nécessairement de l'augmentation du nombre de groupes $> CH_2$ susceptibles d'être attaqués initialement. Les rendements inférieurs donnés par le schéma (A) en l'absence d'oxygène signifient simplement que ces solutés relativement peu actifs ne peuvent pas, aux concentrations utilisées dans ces expériences, empêcher entièrement la recombinaison des entités actives produites par l'irradiation de l'eau. Les différences des résultats obtenus avec les électrons et les rayons γ du cobalt viennent probablement des différences entre les vitesses d'absorption de l'énergie dans chacun des deux cas. On aurait ainsi un facteur de recombinaison plus élevé pour les radicaux produits à forte intensité (électrons), ce qui diminuerait le rendement absolu.

Remerciements

Les auteurs sont heureux de remercier W. Wild, chef du Groupe de Chimie des Radiations pour les discussions fructueuses auxquelles il s'est prêté durant ce travail et pour son aide considérable dans la préparation de cet article. Ils sont également reconnaissants à J. D. Milne et B. Morris qui ont fait fonctionner le générateur van de Graaff pendant les irradiations par électrons.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Butler J. A. V. et Conway B. E. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, B. **141**, 562.
(2) Scholes G. et Weiss J. — *Nature*, 1954, **173**, 267.
(3) Scholes G. et Weiss J. — *Nature*, 1950, **166**, 640.
(4) Scholes G. et Weiss J. — *Nature*, 1953, **171**, 920.
(5) Scholes G. et Weiss J. — *Biochem. J.*, 1953, **53**, 567.
(6) Scholes G. et Weiss J. — *Biochem. J.*, 1954, **56**, 65.
(7) Kosolapoff G. M. — *Organo-phosphorus compounds* (J. Wiley, New-York, 1950), 220.
(8) Langheld K. — *Ber.*, 1910, **43**, 1857 ; *Ber.*, 1911, **44**, 2076.
(9) Plimmer R. H. A. et Burch W. J. N. — *J. Chem. Soc.*, 1929, 292.
(10) Simmons W. R. et Robertson J. H. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 294.
(11) *a*) Amphlett C. B. — *A.E.R.E. report C/R* (sous presse). *b*) Wild W. et Williams T. F. — Ouvrage non publié.
(12) Saldick J. et Allen A. O. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 438.
(13) Hochanadel C. J. et Ghormley J. A. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.
(14) Dewhurst H. A., Lazo R. M. et Burton M. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1370.
(15) Hochanadel C. J. et Ghormley J. A. — *Rev. Sci. Instr.*, 1951, **22**, 473.
(16) Meites L. et Meites T. S. — *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 984.
(17) Brady L. J. — *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 1033.
(18) Briggs A. P. — *J. Biol. Chem.*, 1922, **53**, 13.
(19) Martland M. et Robison R. — *Biochem. J.*, 1926, **20**, 847.
(20) Woods J. T. et Mellon M. G. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), 1941, **13**, 760.
(21) Lowry O. H. et Lopez J. A. — *J. Biol. Chem.*, 1946, **162**, 421.
(22) Lipmann F. et Tuttle L. C. — *J. Biol. Chem.*, 1945, **159**, 21.
(23) Eisenberg G. M. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), 1943, **15**, 327.
(24) Allen A. O., Hochanadel C. J., Ghormley J. A. et Davis T. W. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 575.
(25) Meigh D. F. — *Nature*, 1952, **170**, 579.
(26) Johnson G. R. A. et Scholes G. — *Analyst*, 1954, **79**, 217.
(27) Lappin G. R. et Clark L. C. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 541.
(28) Mendelowitz A. et Riley J. P. — *Analyst*, 1953, **78**, 704.

(29) Bricker C. E. et Johnson H. R. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), 1945, **17**, 400.
(30) Grant W. M. — *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 267.
(31) Kosolapoff G. M. — *Organo-phosphorus compounds* (J. Wiley, New-York, 1950), 348.
(32) Lynen F. — *Ber.*, 1940, **73**, 367.
(33) Lehninger A. L. — *J. Biol. Chem.*, 1946, **162**, 333.
(34) Lipmann F. et Tuttle L. C. — *J. Biol. Chem.*, 1944, **153**, 571.
(35) Satterfield C. N., Wilson R. E., Le Clair R. M. et Reid R. C. — *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1792.
(36) Egerton A. C., Everett A. J. et Minkoff G. J. — *Nature*, 1954, **173**, 399.
(37) Allen A. O. — *Radiation Research*, 1954, **1**, 85.
(38) Hart E. J. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 594.
(39) Johnson G. R. A., Scholes G. et Weiss J. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 3091.
(40) Daniels M., Scholes G. et Weiss J. — *Nature*, 1953, **171**, 1153.
(41) Weiss J. — *Nature*, 1944, **153**, 748.
(42) Allen A. O. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 479.
(43) Hart E. J. — *Radiation Research*, 1954, **1**, 53.
(44) Hart E. J. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1954, **5**, 139.
(45) Hart E. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4198.
(46) Sworski T. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4687.
(47) Satterfield C. N. et Case L. — *Ind. Eng. Chem.*, 1954, **46**, 998.
(48) Dunicz B. L., Perrin D. D. et Style D. W. G. — *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 1210.
(49) Kooijman P. L. et Ghijsen W. L. — *Rec. Trav. Chim.*, 1947, **66**, 205.
(50) Atherton F. R., Openshaw H. T. et Todd A. R. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 382.
(51) Haymond H. R. — *Radiation Laboratory Report, U.C.R.L.*, 2697.
(52) Gowenlock B. G. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 941-942.
(53) Kumler W. D. et Eiler J. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2355.

DISCUSSION

M. Scholes. — La contribution de Wilkinson et Williams à l'étude générale de l'action des rayonnements ionisants sur les solutions aqueuses de composés organiques des phosphates est très importante. Les auteurs ont eu tout à fait raison d'insister dans leur article sur le fait que leur étude n'est que partielle, car beaucoup de choses sont encore ignorées sur ces systèmes. Depuis quelque temps, nous nous sommes intéressés à ce domaine et je voudrais comparer nos résultats sur le phosphate d'éthyle irradié aux rayons X de 200 kV avec ceux de Wilkinson et Williams. Ce travail a été fait en collaboration avec M. Wheeler dans le laboratoire du Docteur Weiss. Nous avons étudié de nombreux facteurs, parmi lesquels la concentration et le pH. A pH 5 auquel le phosphate d'acétyle est le plus stable, on obtient les valeurs de G suivantes :

Phosphate total	2,15
Phosphate d'acétyle	1,5
Phosphate minéral	0,65
Aldéhyde	0,9
H_2O_2	2,3

Les courbes en fonction de la dose sont linéaires, sauf celles de l'aldéhyde et de l'eau oxygénée qui s'incurvent vers le bas aux fortes doses, probablement à la suite d'une réaction thermique entre l'aldéhyde et l'eau oxygénée. L'intensité était de l'ordre de 2.10^{-7} eV/N par cm³/min.

Ces résultats sont en gros ceux de Williams, mais il y a deux différences notables. Le rendement en H_2O_2 que nous avons observé est beaucoup plus faible, et il n'y a pas équivalence dans les quantités d'aldéhyde et de phosphate minéral. En ce qui concerne l'influence du pH, l'aldéhyde, les phosphate minéraux et le phosphate d'acétyle sont plus ou moins indépendants du pH dans un large domaine ; cependant, le phosphate total augmente en solution acide (G = 3,0) comme l'a indiqué également Williams. Le problème est de rendre compte du nombre total de radicaux disponibles en fonction du phosphate total. Wilkinson et Williams ont introduit pour cela l'idée que deux radicaux OH attaquent une molécule de substrat. Puisque le rendement est à peu près indépendant de la concentration au-delà de 10^{-3} M, je pense que cette supposition n'est pas très satisfaisante. De plus, on ne peut guère comparer avec les expériences de Garrison et al., car ils ont utilisé de très fortes intensités. Dans le cas des rayons X, nous pouvons sans doute tenir compte d'un peu plus de ces radicaux OH et la solution semble résider dans la différence entre l'aldéhyde et le phosphate minéral. S'il y a une petite attaque du groupe $-CH_3$, on peut prévoir en présence d'oxygène la formation de phosphate aldéhyde glycol :



Cette substance est assez stable dans les conditions normales et peut former une hydrazone au cours de l'analyse de l'aldéhyde ce qui produirait un excès d'aldéhyde sur le phosphate minéral. De plus, on ne peut la détecter par chromatographie. Il est bien connu que le phosphate glycol s'hydrolyse en solution acide à haute température. Lorsque l'on hydrolyse une solution irradiée, on observe une augmentation des phosphates correspondant à une valeur de G de 0,2 à 0,3 qui est de l'ordre de grandeur de la différence entre les mesures d'aldéhyde et de phosphate minéral. Si l'on suppose qu'il se forme aussi une quantité équivalente de glycol ($OHCH_2$ CH_2 O Ph), alors G_{OH} passe de 2,15 à 2,6 qui n'est pas incompatible avec les théories actuelles.

Nous sommes en train en ce moment d'étudier l'attaque du groupe méthyle et espérons caractériser le phosphate glycol aldéhyde dans les solutions irradiées.

M. Daniels. — Le Docteur Williams a montré le résultat très intéressant selon lequel en irradiant des esters phosphoriques (homologues plus élevés que les phosphates d'éthyle) des phosphates minéraux se forment encore pendant 80 heures, à la température ordinaire, en plus des phosphores organiques. Des caractéristiques un peu analogues se présentent pour l'irradiation de mononucléotides de purine et pyrimidine, comme le montre un travail effectué à Newcastle.

En plus des phosphates minéraux produits pendant l'irradiation, il y a une accumulation lente de phosphate, après l'irradiation à 25°, suivant une loi du premier ordre. D'après la variation de la constante de vitesse avec le pH, on trouve qu'il n'y a pas de catalyse par l'acidité, mais qu'il en existe une par les bases, avec une inflexion à partir de pH 5 à 8. Contrairement aux résultats du Docteur Williams, on ne trouve pas que le phosphate labile soit un hydroperoxyde : ainsi les méthodes de mesure des peroxydes par le titane et par l'iodure sont en accord. On peut enlever les peroxydes par congélation sans affecter la quantité de phosphate labile observé ni le taux de sa libération. Enfin, on l'obtient également lorsque l'irradiation est effectuée en l'absence d'oxygène. Sur cette base, on a conclu que l'effet prolongé consistant en libération de phosphate est indépendant de H_2O_2 et ne correspond pas non plus à une décroissance d'un hydroperoxyde.

Le comportement cinétique du phosphate labile est compatible avec la formation d'un groupe carbonyl par réaction sur le sucre ; la libération du phosphate se produit alors par une

réaction d'élimination β du type de celle étudiée par Linstead, Owen et Webb.

Toutes les irradiations ont été faites à pH 7 avec des rayons X de 220 kV soit en solution saturée d'oxygène soit en l'absence d'oxygène.

Je voudrais enfin demander au Docteur Williams s'il a observé que l'effet prolongé est régit par une loi simple ou s'il y a une corrélation entre la vitesse de libération du phosphate et celle de décroissance de l'hydroperoxyde. On devrait en observer une si le phosphate labile est un hydroperoxyde. La possibilité de formation d'une fonction carbonyle assez distante du groupe phosphate ne doit pas être négligée dans le cas d'esters de chaîne longue et de tels composés devraient s'hydrolyser beaucoup plus lentement que les dérivés acyles. Une étude de la catalyse par le molybdène de la libération de phosphate pourrait donner des renseignements sur ce point. Enfin, je voudrais savoir si aucun phosphate labile n'est obtenu en irradiant en l'absence d'oxygène.

M. Magat. — Quand on essaie de confronter la variation de la vitesse de la réaction avec l'intensité observée expérimentalement, et les prévisions déduites de schéma cinétiques possibles, on utilise fréquemment l'hypothèse d'état quasi-stationnaire. Or, si la validité de cette hypothèse est incontestable dans certains cas, il n'est pas toujours ainsi. En particulier l'étude de l'oxydation thermique a montré que la quantité de peroxydes présents passe par un maximum en fonction du temps, ce qui indique que l'hypothèse d'état quasi-stationnaire n'est pas applicable à ces espèces réactives intermédiaires. Il y a toutes raisons de penser qu'il en est de même en chimie des rayonnements.

C'est peut-être là l'origine de certaines difficultés que l'on rencontre : impossibilité de représenter *toute* la courbe de conversion en fonction du temps par une fonction unique simple (voir l'exposé de Mme Vermeil par exemple), désaccords entre la dépendance de l'intensité prédite et la dépendance observée (communication de MM. Williams et Wilkinson), etc.

M. Dainton. — Je suis tout à fait d'accord avec le Docteur Magat quant au danger si souvent négligé de tirer des conclusions d'expériences dans lesquelles la vitesse de formation des produits n'est jamais constante en raison de l'augmentation puis de la diminution de la concentration d'un intermédiaire quelconque.

M. Williams. — Les rendements cités par le Docteur Scholes pour la rupture d'acide phosphorique monoéthyle en solution aqueuse à pH 5,5 sont en excellent accord avec nos rendements pour le phosphate total et la production d'aldéhyde. Même en supposant une valeur de G de 0,2 à 0,3 pour l'attaque de l'atome de carbone en position β, le rendement total des produits obtenu par Scholes apparaît encore comme bien en dessous de G_R, de sorte que le mécanisme (A) de notre article reste valable.

En réponse au Docteur Daniels, nous trouvons que les produits labiles formés lors de l'irradiation d'acides phosphoriques *n*-propyl, *n*-butyle et *n*-amyle, se décomposent plus rapidement en solution alcaline et particulièrement vite à pH 12. Nous avons supposé dans notre article que ce composé est un cétone-phosphate ou son précurseur hydroperxoyde puisqu'il est formé *seulement* en présence d'oxygène. Il n'est pas étonnant que le Docteur Daniels trouve un produit labile dans les irradiations de solutions de mononucléotides dans le vide si l'attaque du groupe $>$ CH(OH) par les radicaux OH seuls conduit à un groupe carbonyle. Cependant, la formation de $>C=O$ à partir de $> CH_2$ ne semble pas apparaître par attaque d'un seul radical OH, car le groupe $>$ CH(OH) est d'abord formé et conduit alors aux esters phosphoriques stables en positions β, γ, etc... par rapport au groupe phosphate.

Nous avons commencé une étude des esters phosphoriques labiles produits par l'acide *n*-butyle phosphorique, mais les résultats préliminaires indiquent que la quantité d'hydroper oxyde présente immédiatement après l'irradiation est en excès par rapport au rendement de phosphate libéré au cours de l'effet prolongé.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 10-1955.
Dépôt légal : 3e trimestre 1955. — N° 5660.

EFFETS DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LA CATALASE

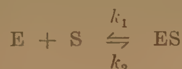
par P. BONET-MAURY et F. PATTI

Manuscrit reçu le 29-4-55

On entend, en général, par catalase un mélange, de composition variable, de l'enzyme pure avec des substances étrangères dont la purification n'a pu la débarrasser. Il ne semble pas que l'on dispose de critères pleinement satisfaisants pour estimer la pureté d'une catalase et il n'est pas certain que l'on ait réussi à préparer de la catalase pure. La possibilité de cristalliser n'est pas un critère suffisant de pureté, les diverses protéines ferriques pouvant cristalliser ensemble. Les spectres d'absorption des hydroperoxydases sont souvent très voisins et le spectre de la catalase pure n'est pas exactement connu [1, 16].

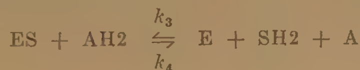
L'activité catalasique, souvent prise comme critère de pureté, se mesure par la constante K de la réaction catalase/H_2O_2 considérée comme monomoléculaire ou par K/c = Kat. f. (katalase fähigkeit) [2], où c est la concentration en catalase. Si, dans certaines conditions expérimentales, la réaction paraît bien monomoléculaire, on admet cependant que les hydroperoxydases réagissent en deux étapes :

1. formation d'un complexe enzyme-substrat :



$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} ES$$

2. réaction du complexe ES sur le donneur :



$$ES + AH2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\leftrightarrows}} E + SH2 + A$$

La réaction globale est bimoléculaire et, pour la catalase, H_2O_2 représente à la fois le substrat et le donneur.

La valeur de K dépend de la technique du titrage et la méthode manganimétrique, par exemple, donne des résultats plus élevés que la méthode manométrique [1].

Faute de pouvoir disposer d'une catalase véritablement pure, nous avons irradié trois catalases de foie de bœuf, inégalement purifiées : catalase technique ARMOUR, catalase pure cristallisée PABST et catalase PABST, purifiée dans notre laboratoire par électrophorèse.

On pouvait espérer, en comparant les effets de l'irradiation sur ces diverses catalases, discerner ceux qu'il est raisonnable d'attribuer à la catalase pure, parce qu'ils sont identiques pour toutes les catalases et ne sont pas influencés par les impuretés.

Caractère des catalases.

1. *Activité catalasique spécifique :* nous l'exprimons par le poids d'H_2O_2 décomposée en 60 minutes par 1 γ de catalase et mesuré par la méthode au sulfate de titane, précédemment décrite [3]. On mélange des volumes égaux (3 cm³) de la solution de catalase (0,5 γ/cm³) et d'eau oxygénée (1.550 γ/cm³), dans un tube à essai maintenu au B.M. à 19°. A des intervalles de temps déterminées, on prélève 1 cm³ du mélange, et on introduit dans une cuve photométrique contenant quatre gouttes d'acide sulfurique à 66° B, qui arrête la réaction catalasique. On ajoute deux gouttes de réactif titanique, ce qui fait apparaître une coloration rouge orangée dont on mesure, au photomètre de BONET-MAURY, la densité optique, à 4.500 Å. Une courbe d'étalonnage donne la quantité d'eau oxygénée restante et, par différence, celle détruite par la catalase au temps t. Les courbes de réaction obtenues (fig. 4) montrent bien deux réactions successives, ayant des K différents.

Nos catalases manifestent par cette méthode des activités catalasiques spécifiques (*acs*), de l'ordre de 2.000 γ d'H_2O_2. Cette activité baisse lentement au cours du temps (de 1/2 ou des 3/4 en quelques mois) bien que les catalases soient conservées à l'état pulvérulent à la glacière.

2. *Spectre U.V. :* nous avons déterminé les spectres U.V. avec un spectrophotomètre de BECKMAN sur une solution de catalase à 500 γ/cm³, en tampon phosphate à pH 7. Les quantités de catalase, purifiée par électrophorèse, ont été jusqu'ici trop faibles pour obtenir son spectre U.V.

Les catalases présentent deux maximas d'absorption à 2.750 et 4.050 Å (bande de SORET) [4] ; la catalase technique a une absorption moins marquée que la PABST, dans la région 4.050 Å (fig. 1), mais il est possible que cette différence soit apparue au

cours de la conservation, car un spectre, pris il y a plusieurs mois, montrait des bandes de Soret très voisines pour les deux catalases. Ce fait sera vérifié par la suite.

3. *Electrophorèse sur papier :* elle est effectuée en tampon barbiturique à pH 8,6 sous 400 volts, pendant 2 heures 30 et les protéines sont localisées par coloration au bleu de bromophénol.

La catalase Pabst donne deux taches bien nettes, dont l'une renferme pratiquement toute l'activité catalasique. Après découpage de la tache active, la catalase purifiée est dissoute dans 3 cm³ de tampon phosphate à pH 7 et l'irradiation est effectuée sur cette solution.

La catalase technique Armour donne également deux taches et parfois une troisième, assez difficile à discerner. Nos résultats diffèrent de ceux de Dale qui n'observe qu'une tache avec sa catalase ([4]).

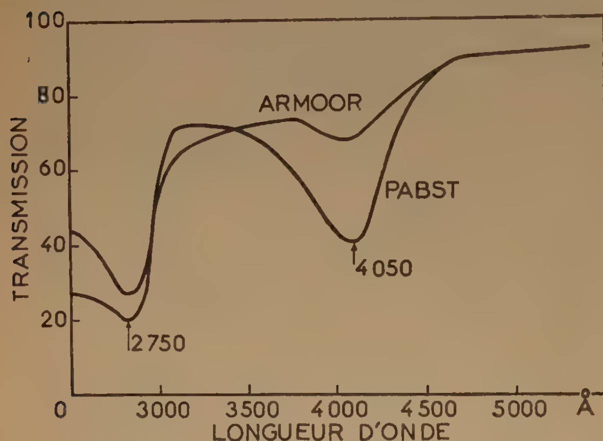


Fig. 1. — Spectre U.V. de la catalase.

Effets des rayons X et γ.

Les irradiations sont effectuées avec des rayons X de 0,9 Å (anode molybdène, 36 kV, 20 mA, 10.000 r/min.) sur 3 cm³ d'une solution de catalase de 1 γ/ml, en solution tampon phosphate à pH 7, à 20°.

L'intensité du rayonnement joue, comme l'a montré Forssberg ([5]) un rôle très important dans les effets observés, qui augmentent avec l'étalement de la dose. A 1.000 r/min., on inhibe 20 % de l'activité catalasique avec 10.000 r, tandis que la même dose, délivrée à 10.000 r/min. n'inactive que 5 % ; à 0,81 r/min., il suffit de 20 r pour réduire de 25 % l'activité catalasique. Toutes nos irradiations ont été réalisées à 10.000 r/minute.

Les catalases Pabst et Armour donnent des courbes d'inactivation analogues et sensiblement logarithmiques, tandis que la catalase d'électrophorèse apparaît beaucoup plus résistante ; sa courbe d'inactivation s'apparente à une courbe de Poisson à trois coups (fig. 2). L'irradiation de la catalase Pabst, additionnée de véronal, montre que cette radiorésistance n'est pas due à un effet protecteur des traces de véronal (30 γ/ml environ) présent dans la catalase d'électrophorèse. Les rayons γ du Co^{60} donnent également des courbes d'inactivation logarithmiques, très voisines pour les catalases Pabst et Armour, mais il faut 33.000 r de rayons γ pour inactiver 50 % au lieu de 80.000 r pour les rayons X. Cette différence trouve une première explication dans les intensités inégales des deux rayonnements.

Post-effet.

L'inactivation se poursuit après l'irradiation, pour toutes les catalases, mais avec des vitesses différentes (fig. 3). Nous n'avons pas observé l'effet de réactivation, c'est-à-dire une remontée de l'activité catalasique, signalée par Forssberg, pour des solutions de catalase de pH supérieur à 6.1, ayant reçu 100.000 r à 1.000 r/min.

Effet oxygène.

L'élimination de l'oxygène dissous, par dégazage dans le vide, doit être conduit de façon à éviter un refroidissement excessif de la solution de catalase, car la congélation peut l'inactiver partiellement ; un témoin dégazé, non irradié, sert à contrôler la bonne marche du dégazage.

Quelle que soit la catalase utilisée, l'élimination de l'oxygène ne modifie pas sa radio-sensibilité et l'inactivation est analogue à celle obtenue en présence d'oxygène. D'après ces résultats, la catalase n'interviendrait pas dans l'effet oxygène si fréquemment observé en radiobiologie.

Caractères des catalases irradiées.

La cinétique de la réaction catalase/H_2O_2 ne paraît pas modifiée par l'irradiation, si l'on en juge par l'aspect des courbes de réaction (fig. 4).

Le spectre U.V. de la catalase irradiée est caractérisé par une augmentation de la transmission à 4.050 Å et une diminution dans la région de 2.750 Å ; les catalases Pabst et Armour donnent, après irradiation, des spectres identiques (fig. 5).

L'électrophorèse donne toujours les deux mêmes taches et ne met en évidence aucune substance nouvelle.

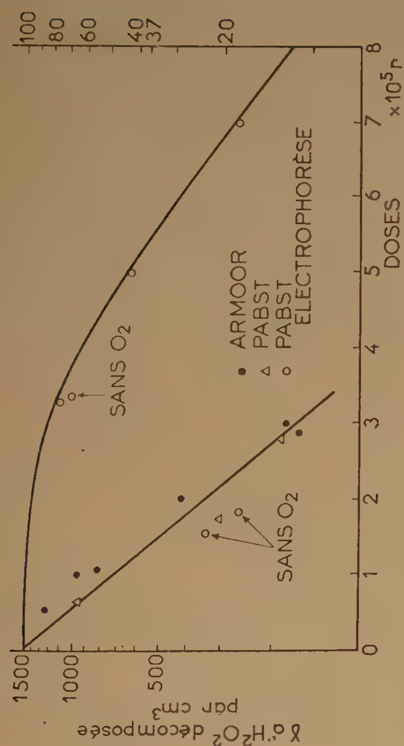


Fig. 2. — Inactivation de la catalase par les rayons X.

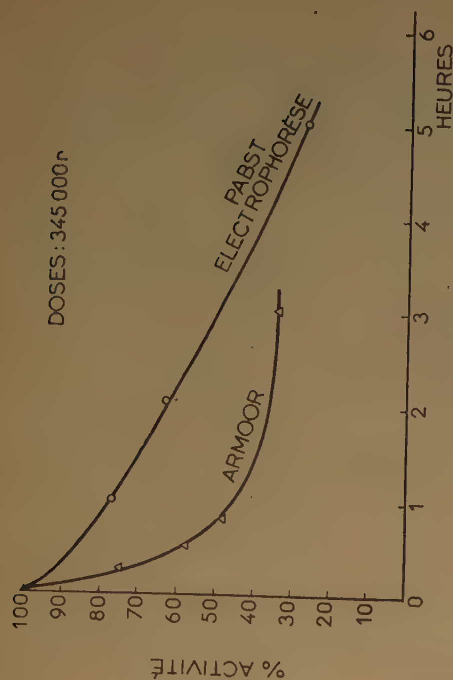


Fig. 3. — Post-effet.

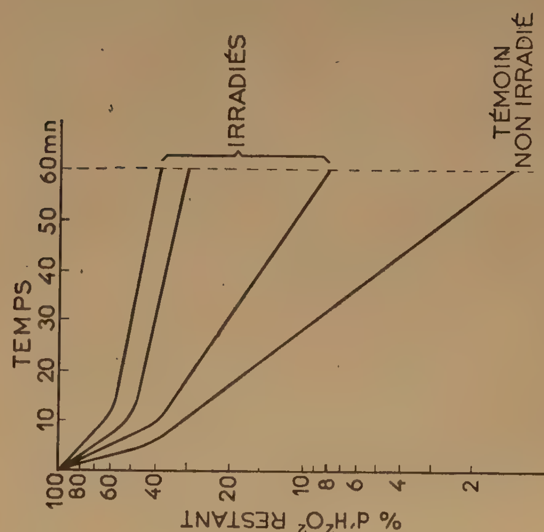


Fig. 4. — Courbes de réaction.

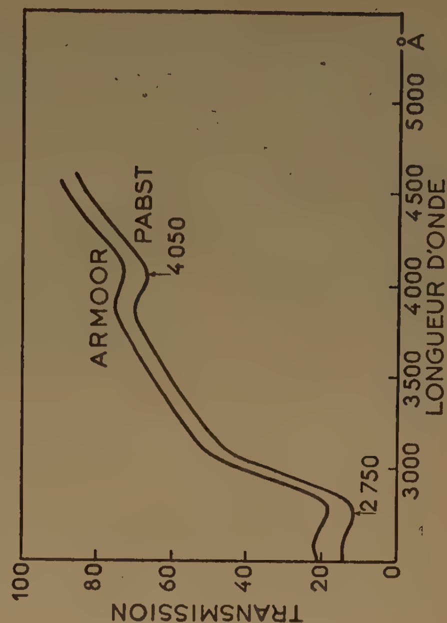


Fig. 5. — Spectre U.V. de la catalase irradiée.

Conclusions.

La catalase, purifiée par électrophorèse, est inactivée beaucoup plus difficilement par les rayons X, que les catalases ARMOUR et PABST, qui donnent des courbes d'inactivation et des spectres U.V. très voisins. L'élimination de l'oxygène dissous ne modifie pas la radio-sensibilité des diverses catalases, qui montrent toutes un post-effet important.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux s'interprète raisonnablement en attribuant aux radicaux OH ou à leurs dérivés oxygénés le rôle principal dans la radio-inactivation de la catalase ([4, 7]) l'intervention des radicaux H, proposée par FORSSBERG ([5]) paraissant très peu probable.

BIBLIOGRAPHIE

(1) THEORELL H. et CHANCE B. - The iron-containing enzymes. *The Enzymes*, édité par J. B. Sumner et K. Myrback, vol. II, part. I. Academic Press Inc. New York, 1951.

(2) EULER H. V. et JOSEPHSON K. — *Ann.*, 452, 158.

(3) PATTI F. et BONET-MAURY P. — *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1953, XXXV, I, 177.

(4) DALE W. M. et RUSSELL C. -- *Nature*, 1955, **175,** 33.

(5) FORSSBERG A. - *Ark. f. Kemi*, 1945, 21A, nº 7 et *Nature*, 1947, **159,** 308.

(6) BÉNARD H., GAJDOS A. et TISSIER M. - *Hemoglobine et pigments apparentés.* Masson et Cie, Paris, 1949.

(7) SUTTON H. C. — *Disc. Farad. Soc.*, 1952, **12,** 281.

ACTION DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR CATALASE EN PRÉSENCE DE CYSTÉINE, CYSTINE ET GLUTATHION

par W. M. DALE et C. RUSSELL
Department of Biochemistry
Christie Hospital and Holt Radium Institute, Manchester

(Traduit par Mme A. Prévot-Bernas)

Manuscrit reçu le 26-4-55

Introduction.

Depuis quelques années, on sait que les effets des rayonnements ionisants sur des organismes vivants, enzymes et substrats plus simples, peuvent être atténués par l'utilisation de « substances protectrices ». C'est ainsi que la thiourée protège la carboxypeptidase d'une inactivation par les rayons γ quand elle est présente dans la solution irradiée (1).

En particulier, les composés à groupement -SH ont été très utilisés dans les expériences de protection. Par exemple, Barron (2) a montré que le glutathion protège différents déshydrogénases : Kepp et Michel (3) ont prouvé que la cystéine protège des protéines telles que les globulines d'une dénaturation par le rayonnement.

Cependant, Forssberg (4) a présenté des résultats montrant que, dans le cas de l'irradiation de la catalase, la cystéine et le glutathion ne protégeaient pas l'enzyme d'une inactivation par les RX, mais au contraire, favorisait l'inactivation. La cystine se comportait de façon opposée, c'est-à-dire exerçait une protection. Cette exception apparente dans le rôle de la cystéine et du glutathion comme agents protecteurs a été abondamment citée car, sur cette base, Forssberg concluait que le rayonnement inactivait la catalase non pas par des radicaux oxydants intermédiaires, mais par des radicaux réducteurs. Sutton (5) a essayé d'inactiver la catalase par des atomes d'hydrogène produits cathodiquement, mais sans y parvenir. Il a aussi montré que l'irradiation de la catalase dans une atmosphère d'hydrogène était moins destructrice que si elle était conduite dans l'oxygène. Ces deux faits allaient à l'encontre de la théorie du radical réducteur de Forssberg. Nous avons décidé d'examiner à nouveau le problème initial, c'est-à-dire la cystéine protège-t-elle la catalase ou non contre le rayonnement ?

Conditions expérimentales.

La catalase a été extraite du foie de bœuf par la méthode de Tauber et coll. (6) et finalement obtenue sous forme cristalline, homogène à l'électrophorèse et avec une « cat. f. » d'environ 39.000.

Le chlorhydrate de cystéine a été recristallisé et le fer éliminé par la méthode de Warburg (7).

L'activité de la catalase a été mesurée par une méthode dérivée de la méthode de « titration rapide » de Bonnichsen et coll. (8). La réaction a été conduite dans 25 centimètres cubes de H_2O_2 agitée magnétiquement de façon continue ; trois parties aliquotes ont été prélevées et versées dans de petits récipients à des intervalles d'environ 20 secondes. La réaction a progressé dans ces récipients puis a été arrêtée après 20, 40 et 55 secondes respectivement par l'addition de 25 centimètres cubes 2 % H_2SO_4 contenant du réactif $Ti_2(SO_4)_3$. Ceci a fourni différentes solutions colorées où la concentration en eau oxygénée a pu être déterminée par des mesures d'absorption. Un absorptiomètre « Spekker » de Hilger a été utilisé à cet effet. Il est apparu nécessaire d'effectuer des corrections tenant compte de la variation de température des solutions pendant les mesures, car la densité optique variait en raison inverse de la température.

Les caractéristiques électrophorétiques de la catalase ont été examinées par la technique de l'électrophorèse sur papier en utilisant un tampon à la barbitone p_H 8,6, $\mu = 0,1$. La concentration en catalase a varié de 2 à 4,5 mg/cm³ dont 12,5 μl ont été déposés sur le papier.

Une analyse chromatographique a été entreprise, en utilisant les conditions mises au point par Tauber et coll. (9) où le solvant était un tampon citrate-NaOH, pH 6,0.

La catalase absorbe dans l'ultraviolet de 210 à 420 mμ. Le spectre a été analysé avec un spectrophotomètre HILGER « Uvispek » dans des cuves de 5 mm, la concentration en catalase étant de 0,445 mg/cm³.

Les irradiations ont été effectuées avec une source de ^{60}Co fournissant des rayons γ (environ 350 r/min.) ; un accélérateur linéaire d'électrons fournissant des électrons de grande énergie (environ 1 million r/min.) ; et par un tube à rayons X Resomax de 300 kV fournissant des rayons X d'environ 250-1.400 r/min.

Résultats.

a) Pendant l'électrophorèse, la catalase se déplace vers l'électrode positive, en formant une tache unique. En présence de cystéine, de glutathion ou de cystéine la distance parcourue est restée inchangée (ces substances elles-mêmes, ne colorant pas, n'apparaissaient pas sur le papier). Cependant, après l'irradiation, la catalase ne donnait plus une tache unique, mais une traînée dont la base était l'endroit même où la catalase avait été déposée sur le papier. La longueur de la traînée variait avec la dose de rayonnement, une longueur plus faible correspondant à une dose plus forte. Une solution où la concentration en catalase était 4,45 mg/cm³, irradiée avec 2.10^6 r n'a donne lieu à aucun déplacement pendant une électrophorèse ultérieure.

Si de la cystéine ou du glutathion était présent pendant l'irradiation, en général dans le rapport 1/1 en poids pour la cystéine et 2,5/1 pour le glutathion, le déplacement de la catalase était inchangé et les solutions irradiées ou non irradiées fournissaient le même diagramme d'électrophorèse. Ceci s'est vérifié, que l'irradiation soit conduite dans l'air ou dans l'azote.

b) La chromatographie des protéines n'a pas encore atteint un stade très satisfaisant, on obtient en général une traînée plutôt qu'une tache unique. Il en fut ainsi pour la catalase et pour le mélange catalase + cystéine. La longueur de la traînée a été la même dans chaque cas. La catalase irradiée a cependant donné une traînée d'une longueur moindre que celle relative à l'enzyme non irradiée, sa dimension exacte variant avec la dose de rayonnement (de 350.000 r à 4.10^6 r). Si l'irradiation était conduite en présence de cystéine ou de glutathion, la longueur de la traînée n'était pas modifiée par rapport aux solutions non irradiées.

c) Le spectre d'absorption U.V. de la catalase présente deux maxima à 275 et 405 mμ. Dans le cas présent, $D_{405}/D_{275} = 0{,}68$. Après une irradiation de 350.000 r dans une atmosphère d'azote (concentration en catalase de 0.445 mg/cm³ dans chaque cas) le spectre d'absorption a été modifié, l'absorption augmentant à 275 mμ et diminuant à 405 mμ, si bien que D_{405}/D_{275} a pris la valeur 0,23.

Après irradiation en présence de cystéine, le rapport est devenu 0,62 et en présence de glutathion 0,63.

Nous avons pensé que la diminution d'absorption à 405 mμ due à la rupture des groupements hémine pouvait être liée à l'augmentation à 275 mμ, apparemment due à une augmentation des groupes aminés. C'est pourquoi nous avons analysé spectrographiquement une solution d'hématine HCl avant et après irradiation. Nous avons trouvé que son absorption est très affectée par l'irradiation. La densité optique d'une solution de concentration 10μg/cm³ mesurée à 380 mμ est tombée de 0,25 à 0,18 après 5.000 r et à 0,06 après 80.000 r. Cependant, il n'y avait pas d'augmentation corrélative de l'absorption à 275 mμ. BARRON (²) a noté un effet similaire sur le ferricytochrome *c* après irradiation.

d) Dans la plupart des expériences conçues pour examiner l'effet du rayonnement sur l'activité de la catalase en présence ou en absence des différentes substances mentionnées, la concentration en catalase a été de l'ordre de 10^{-4} g/cm³ et celle de la cystéine de 5.10^{-4} g/cm³. C'était approximativement les conditions réalisées dans le travail de FORSSBERG où le rapport cystéine/catalase était de 5/1 en poids, bien que les concentrations absolues aient été plus faibles (catalase : $3{,}7 \times 10^{-6}$ g/cm³). Nous avons choisi une concentration plus élevée en catalase de manière à pouvoir utiliser une méthode plus précise pour déterminer l'activité. Le premier fait à noter est que la cystéine, le glutathion et la cystine diminuent l'activité de la catalase par elles-mêmes. Cet effet a été trouvé précédemment pour la cystéine par STERN (¹⁰) et par BOERI et BONNICHSEN (¹¹). L'importance de cette diminution a varié avec :

1. le rapport cystéine/catalase ;

2. la durée du contact de la cystéine avec la catalase ;

3. le pH de la solution.

1. Plus le rapport cystéine/catalase était élevé, plus l'activité de la catalase était faible. Pour un rapport 5/1, l'activité est diminuée d'environ 50 % après 30 minutes. Ce résultat est valable que la solution contienne ou non de l'oxygène, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas de l'oxydation de la cystéine par la catalase ainsi que l'ont trouvé BOERI et BONNICHSEN (¹¹).

L'effet du glutathion est moins marqué, une activité de 50 % étant atteinte pour un rapport 15/1,

c'est-à-dire qu'elle semble dépendre de la teneur en cystéine ou en groupement -SH.

La cystine ne diminue que légèrement l'activité, probablement à cause de sa faible solubilité. Pour un rapport maximum de 0,4/1, l'activité de la catalase n'a été réduite qu'à environ 88 % de la valeur du témoin.

2. L'inhibition de la catalase par la cystéine a augmenté avec la durée de contact entre les deux substances, à la fois dans l'air et dans l'azote. La diminution d'activité est rapide, elle tombe à 65 % en 10 minutes, à 50 % en 30 minutes et 30 % en 100 minutes. La courbe qui relie l'activité au temps atteint un palier après environ 60 minutes.

3. Pour le moment, les expériences préliminaires suggèrent que la réduction d'activité de la catalase par la cystéine dépend du pH, cette réduction diminuant pour un pH acide.

Les expériences décrites ci-dessus ont été conduites à un pH 7,4 (phosphate M/15) par analogie avec le travail de FORSSBERG. Le fait que la cystéine elle-même diminue l'activité de la catalase fait qu'il est nécessaire de corriger les valeurs d'activité de l'enzyme dans les expériences où les solutions de catalase contiennent de la cystéine.

a) Quand la dose de rayonnement est faible, cette correction fait apparaître clairement le caractère protecteur de la cystéine, mais si l'on n'en tenait pas compte, la cystéine semblerait favoriser l'inactivation due au rayonnement.

b) Si la dose de rayonnement est très élevée, la destruction de la catalase, en l'absence de tout autre soluté est si forte, que l'effet réducteur de la cystéine est de beaucoup surpassé par l'effet du rayonnement. Le rôle protecteur de la cystéine est alors évident même si l'on ne tient pas compte de la réduction d'activité.

Enfin, on peut ajouter quelques mots sur le mécanisme de l'inactivation de la catalase par les rayonnements ionisants. Le fait, maintenant démontré, que la cystéine protège la catalase contre une telle inactivation concorde avec le rôle de protecteur qu'elle joue dans d'autres systèmes et semblerait indiquer que les radicaux intermédiaires actifs sont des radicaux oxydants car la cystéine s'oxyde très facilement en cystine. Le fait que la cystine protège également n'est pas en contradiction avec cette interprétation car la cystine peut aussi être oxydée [comme dans la détermination iodométrique de la cystéine ([12])]. D'après ROTHERHAM et coll. ([13]), la cystine peut être oxydée par le rayonnement.

Il semblerait donc plus probable que le rayonnement inactive la catalase par la production de radicaux oxydants et non par l'intermédiaire d'atomes H.

Le compte rendu complet de ce travail sera publié prochainement dans le *Biochimical Journal* (article sous presse).

BIBLIOGRAPHIE

(1) DALE. — *Brit. J. Radiol.*, 1947, suppl. n° 1, **46** ; *J. Cell. Comp. Physiol.*, 1952, **39**, suppl. n° 1, 39.
(2) BARRON. — *Symposium Radiobiol. Oberlin*, 1952.
(3) KEPP et MICHEL. — *Strahlentherapie*, 1953, **92**, 416.
(4) FORSSBERG. — *Nature*, 1947, **159**, 308.
(5) SUTTON. — *Radiation Chemistry, Far. Soc. Disc.*, 1952, 281.
(6) TAUBER et coll. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **205**, 395.
(7) WARBURG. — *Biochem. Z.*, 1927, **187**, 255.
(8) BONNICHSEN et coll. — *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 685.
(9) TAUBER et coll. — *Exp. Med. and Surg.*, 1953, **11**, 230.
(10) STERN. — *Z. f. physiol. Chemie*, 1932, **209**, 176.
(11) BORRI et BONNICHSEN. — *Acta Chem. Scand.*, 1952, **6**, 968.
(12) VIRTUE et LEWIS. — *J. Biol. Chem.*, 1934, **104**, 415.
(13) ROTHERHAM et coll. — *Atomic Energy Report.*, 1951, n° UCLA 119.

DISCUSSION

M. Gray. — Le Docteur GRAY rapporte un travail dû au Docteur H. C. SUTTON (Nouvelle-Zélande).

On a préparé la catalase cristallisée (Kat. f. = 39.700) à partir de foie de bœuf selon la méthode de SARKAR et SUMNER modifiée. Les solutions aqueuses de cet enzyme à une concentration de 10^{-7} à 2.10^{-9} M, étaient irradiées en présence d'air. Pour des doses très faibles de rayons X (200 kv), l'activité de ces solutions diminue de façon exponentielle avec la dose, et le rendement initial de l'inactivation est proportionnel à une puissance (*n*) de l'intensité ; (*n*) dépend de la concentration de l'enzyme et du pH, et peut être parfois inférieur à 0,5. Certaines informations de FORSSBERG concordent avec ce résultat. Le processus d'inactivation doit donc passer par un intermédiaire de vie moyenne appréciable. Cette vie moyenne (T) a été déterminée au moyen d'irradiations intermittentes avec un secteur tournant. On a trouvé que T varie de façon inversement proportionnelle à la concentration de catalase, et est indépendante du pH entre 6 et 7,4. Elle est de l'ordre d'une seconde pour une solution $5,10^{-8}$ M de catalase.

De l'eau oxygénée est formée dans les solutions aérées irradiées aux rayons X, et est détruite par la catalase à une vitesse telle que la vie moyenne de H_2O_2 est approximativement égale à T. On pourrait suggérer que H_2O_2 est l'agent d'inactivation. L'eau oxygénée seule, à la concentration à laquelle elle est produite par l'irradiation X, n'est responsable que d'un degré négligeable d'inactivation, mais il est possible que les rayons X affectent la catalase de la même façon que celle trouvée pour les bactériophages par Miss ALPER, c'est-à-dire augmentent leur sensibilité à l'eau oxygénée. Cependant, l'addition de H_2O_2 à la catalase avant, pendant et après l'irradiation n'augmente pas l'inactivation due aux rayons X seuls. De même, on n'observe aucun accroissement de l'inactivation si de l'eau oxygénée produite par irradiation d'eau est ajoutée de façon continue à la solution de catalase pendant l'irradiation. Par conséquent, on ne peut identifier le produit intermédiaire avec H_2O_2 bien que sa vie moyenne soit approximativement égale à celle de H_2O_2.

Des études utilisant les rayons α confirment cette conclusion. Avec des mélanges de radon et de solutions de catalase,

pour lesquels la vitesse de dissipation de l'énergie des rayons α par unité de volume (jusqu'à 9.10^{14} ev/cm³ sec.) dépassait les intensités utilisées dans les irradiations X (5.10^{14} eV/cm³/sec.), on n'a pas trouvé d'inactivation significative attribuable aux rayons α. L'efficacité d'inactivation des rayons α doit donc être inférieure à 5 % de celle des rayons X, bien que les deux rayonnements soient également efficaces pour la production de H_2O_2.

L'expérience a montré que les solutions de catalase sont inactivées par les rayons ultra-violets de longueur d'onde 1.849 Å de façon assez analogue à l'action des rayons X du point de vue de la cinétique et des autres propriétés. Pour les deux rayonnements, l'inactivation est accompagnée de changements analogues dans le spectre d'absorption de la catalase ; on observe principalement une diminution de l'intensité de la bande de SORET (4.050 Å) associée directement semble-t-il à l'inactivation, et une augmentation de l'absorption par le substrat protéinique à moins de 3.000 Å, qui semble être un effet secondaire. Cette analogie a une certaine signification puisque dans les deux cas le rayonnement est absorbé presque complètement par l'eau et conduit, dans ces conditions, à H_2O_2 comme premier produit de la réaction et à certains autres intermédiaires qui probablement réagissent sur la catalase. Nous étudions la nature de ces intermédiaires : dans le cas des rayons X, on sait que les radicaux H, OH et HO_2 sont présents.

Des expériences préliminaires, mais assez convaincantes, montrent que l'inactivation par les rayons X et les courtes longueurs d'onde de l'ultra-violet peut être supprimée en remplaçant l'eau par HCN dans la liaison eau-fer de la catalase. L'inhibition de l'activité catalytique de cet HCN disparait si on dilue la solution pendant les mesures d'activité. Cette protection par HCN a également été observée pour des irradiations ultra-violettes de longueurs d'onde plus grandes, pour lesquelles l'absorption a lieu directement par la catalase. Il est évident que l'étape essentielle dans l'inactivation est liée à la liaison Fe-H_2O. Des déductions plus complètes seraient prématurées actuellement, mais on pourrait penser à une sorte de transfert d'énergie intramoléculaire qui serait bloqué par HCN.

Miss Alper. — Un bactériophage S_{13} a été irradié à des concentrations suffisamment petites pour que la concentration des radicaux n'en soit pas modifiée. On a utilisé comme agents protecteurs la glycine et le bleu de méthylène, à différentes concentrations. Ces protecteurs agissent comme intercepteurs des atomes H qui sont les agents désactivants du phage irradié en suspension aqueuse. Avec la glycine, toutes les courbes de survie étaient exponentielles ; par contre avec le bleu de méthylène, on observait nettement l'accroissement de l'inactivation dû, comme il a été montré antérieurement, à la réaction de l'eau oxygénée sur le phage « partiellement inactivé ». Etant donné que l'irradiation était faite en absence d'oxygène, grâce à un barbotage d'azote en continu, il semblait justifié d'admettre que H_2O_2 formé dans les solutions de bleu de méthylène était dû à la réaction F (« Forward réaction »), le bleu de méthylène jouant le rôle d'un intercepteur des radicaux qui décomposent H_2O_2. Cette hypothèse a bien été vérifiée. Le $G_{H_2O_2}$ trouvé était d'environ 0,1 pour une solution 10^{-5} M. de bleu de méthylène et 0,6 pour une solution 2×10^{-5} M.

L'importante « courbure vers le bas » des courbes de survie qui s'observe même après 1 minute d'irradiation (1.000 rads), montre que s'il existe un effet analogue à « l'inactivation partielle » (comme M. BONET-MAURY l'a indiqué dans le cas de la catalase), il est très important de considérer le facteur intensité de l'irradiation. De plus si on considère l'existence d'un effet dû à la présence ou à l'absence d'oxygène comme un crytère de l'action inactivatrice des OH ou des H, une réponse négative d'un essai sur l'effet de l'oxygène peut être causée par le laps de temps qui s'écoule entre la fin de l'irradiation et le moment où l'on fait le prélèvement pour la mesure. Etant donné que M. BONET-MAURY a trouvé des « post-effets » avec la catalase, il semble que sa conclusion sur l'absence d'un effet de l'oxygène ou même sur l'existence d'un effet d'oxygène négatif puisse être mise en doute.

La glycine protège également le phage qui est inactivé par les radicaux H. Or, on sait que la glycine réagit de préférence avec les radicaux OH. Aussi je me demande s'il est possible de conclure sur la nature des radicaux responsables de l'inactivation d'après la nature de l'agent protecteur. Dans le travail de M. RUSSELL il serait prudent d'établir d'abord que le système et le glutathion sont incapables d'exercer une action protectrice contre les atomes H avant de conclure que les radicaux OH sont des agents responsables de l'inactivation de la catalase.

M. Latarjet. — 1. Est-ce que l'activité peroxydasique de l'enzyme disparait au même taux que l'activité catalytique au cours de l'irradiation ? Ces deux propriétés sont-elles dissociées par les radiations ?

2. Le post-effet présenté par M. BONET-MAURY est-il un véritable post-effet ? Comment en comprendre le mécanisme en présence d'un excès de catalase ?

M. Fox. — Comme l'a indiqué M. BONET-MAURY, il est très difficile d'extraire les dernières traces d'oxygène de la catalase. Or, l'inactivation de la catalase par la cystéine et le glutathion peut être due à leur autoxydation lorsqu'il se forme des radicaux oxydants.

L'accroissement de la densité optique à 275 mμ est probablement dû à l'oxydation de résidus de tyrosine comme il a été montré par BERRON dans l'irradiation de solutions de sérum albumine ; ceci indiquerait une attaque par les radicaux OH.

Il est possible que la protection par l'ion cyanure mentionnée par M. GRAY au sujet du travail de SUTTON se fait par un mécanisme de capture des radicaux primaires.

M. Pollard. — Le travail de SETLOW a montré que dans le cas de la catalase sèche, la sensibilité envers les radiations ionisantes et aussi envers une action thermique est variable pour des préparations différentes. Aussi toute interprétation doit tenir compte des modifications de la catalase par sa combinaison avec différentes impuretés.

Dans le travail de C. L. SMITH sur les couches monomoléculaires de catalase sur plaques métalliques dans l'eau, on a pu calculer les vies moyennes à partir des vitesses de diffusion et on a trouvé une vie moyenne de 2.10^{-8} sec. Ce résultat a été vérifié également dans des expériences sur du sérum albumine de bœuf.

Est-ce que M. BONET-MAURY ou M. RUSSELL pourraient dire si la valeur de G trouvée est toujours 1/110 qui est la plus petite valeur jamais trouvée pour un enzyme ?

M. Magat. — Le post-effet n'est pas nécessairement dû à des peroxydes. En effet les radicaux libres ne peuvent être éliminés que par recombinaison mutuelle. Si le milieu est très visqueux, comme c'est le cas des milieux biologiques, et si la diffusion des radicaux les uns vers les autres est lente, leur durée de vie peut être très longue. Dans le cas de certaines polymérisations en milieu précipitant effectuées en absence d'oxygène (ce qui exclut la formation de peroxydes), on observe des post-effets persistant plusieurs mois après la fin de l'irradiation.

Miss Alper. — En réponse à M. LATARJET : Dans le cas du bactériophage le post-effet n'est pas dû à des peroxydes. Les particules de phage sont « partiellement inactivées » par les atomes H et deviennent ainsi plus sensibles à l'action réductrice de H_2O_2. Il y a également accroissement de la sensibilité à l'action d'autres réducteurs comme l'acide ascorbique. Je ne peux évidemment pas affirmer qu'il existe un processus analogue dans le cas des enzymes qui donnent lieu à un post effet.

M. Russell. — L'autoxydation du glutathion n'est pas rapide. Dans une expérience, une solution de catalase contenant de la cysteïne a été aérée et on a observé la formation d'une grande quantité de cystine. Cependant malgré cela l'effet protecteur était conservé.

M. Bonet-Maury. — Réponse à M. Latarjet : 1. Nous n'avons pas titré l'action peroxydasique et nous ne savons pas si cela est possible ; 2. l'explication du post-effet est actuellement la plus naturelle ; il n'est pas exclu qu'il y en ait d'autres.

Question à M. Russell : Vous avez irradié la catalase avec deux intensités très différentes : ^{60}Co à 350 r/min. et accélérateur linéaire à 10^6 r/min. Avez-vous observé un effet important de l'intensité ?

M. Dale. — Réponse à M. Gray : Le travail de Sutton n'a rien de commun avec le présent travail à l'exception du fait que nous avons trouvé tous les deux que l'irradiation modifie le spectre d'absorption. L'absorption à 275 mμ croît et elle décroît à 405 mμ.

Réponse à M. Latarjet : L'activité catalasique de la catalase d'une part et son activité peroxydasique d'autre part, dépendent des proportions relatives de l'enzyme et du substrat. Pour essayer de différencier les effets des radiations sur ces deux fonctions, il serait nécessaire d'effectuer des études cinétiques spéciales.

Réponse à M. Fox : Nous n'avons pas trouvé de différence notable entre des solutions aérées et oxygénées. La cystéine était toujours présente dans des solutions exemptes d'air ou des solutions ne contenant que de l'azote.

Réponse à M. Bonet-Maury : La dose donnée par l'accélérateur d'électrons n'est qu'une dose grossièrement équivalente en *r* calculée d'après les données de la Metropolitain-Vickers Co. pour les flux intenses d'électrons de ces accélérateurs.

M. Russell. — L'activité résiduelle après l'irradiation de la catalase par un accélérateur linéaire d'électrons est extrêmement petite. Il en est de même après une dose analogue de rayons γ du ^{60}Co. Nous ne pouvons pas donner des renseignements sur l'efficacité relative de ces deux sources de rayonnements.

M. Gray. — Réponse à M. Fox : Je n'ai qu'un résumé assez bref de Sutton sur cet aspect de son travail, néanmoins il dit : « cette protection par HCN a été observée également au cours de l'irradiation avec des U.V. de plus grande longueur d'onde absorbés directement par la catalase ». L'interception des radicaux par HCN semble donc être exclue dans ce cas.

M. Dale. — Je voudrais attirer l'attention sur le fait que la réaction colorimétrique titane/H_2O_2 est caractérisée par un très important coefficient de température qui ne semble pas avoir été signalé dans la littérature. Cela peut rendre compte des difficultés rencontrées dans ces réactions colorimétriques qui ont été mentionnées antérieurement dans cette discussion.

SYNTHÈSES CHIMIQUES CONSÉCUTIVES A L'ACTION DES RADIATIONS IONISANTES

par J. LOISELEUR

Manuscrit reçu le 25-3-55

SOMMAIRE

Le pouvoir de synthèse des radiations ionisantes résulte de l'intervention de trois facteurs : la radio-oxydation primaire, le post-effet au cours duquel cette radio-oxydation développe ses effets et, enfin, l'intervention essentielle du poids moléculaire de la molécule irradiée, lequel oriente le post-effet vers la desmolyse ou vers la synthèse. Les rayons X entraînent ainsi de nombreuses synthèses (matières colorantes, condensation d'acides aminés, nouveau mode de synthèse de l'urée).

Il peut sembler paradoxal d'opérer des synthèses avec les rayons X, puisque ces derniers sont connus pour leurs actions desmolytiques, communément utilisées par les radiologues. Pourtant, ce pouvoir de synthèse devient évident dès que l'on considère trois facteurs d'une importance fondamentale : la radio-oxydation primaire ([1]), le post-effet au cours duquel cette radio-oxydation développe ses effets et, enfin, l'intervention essentielle du poids moléculaire de la molécule irradiée, lequel va orienter le post-effet vers la desmolyse ou vers la synthèse ([2]).

Il convient de préciser rapidement ces notions avant d'aborder les synthèses réalisées par les rayons X.

I. LA RADIO-OXYDATION PRIMAIRE

Quand une radiation ionisante est absorbée par une molécule, cette molécule subit une activation momentanée. La question est de savoir si, parmi toutes les molécules présentes dans le milieu irradié et susceptibles d'être radio-activées, certaines présentent un intérêt particulier, de façon à constituer un maillon essentiel et constant dans la chaîne des réactions qui aboutiront à une radio-lésion.

Or, dans tout un ensemble de faits expérimentaux, l'action des rayons X résulte de la radio-activation primaire de l'oxygène qui est dissous dans le milieu irradié.

1. Rappelons d'abord une expérience, particulièrement simple et probante, réalisée avec Latarjet ([3]). Elle consiste à irradier, avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, une solution de quinhydrone, enfermée dans une boîte de verre mince, munie d'un fil de platine. En présence d'oxygène, on constate que le potentiel s'élève au cours même de l'irradiation, par suite de la radio-oxydation de l'hydroquinone en quinone :



$$E'^{\circ} \text{ quinone} > E'^{\circ} \text{ quinhydrone}$$

Au contraire, en l'absence d'oxygène, le potentiel reste stable : ce qui signifie que le système reste inchangé et que les rayons X ont été inefficaces. L'oxygène apparaît donc ici comme le facteur essentiel de la radio-sensibilité du système.

2. L'irradiation de l'eau pure ([4, 5, 6, 7]) — cas apparemment simple où l'eau oxygénée constitue le produit final de la radio-réaction — conduit au résultat suivant :

	H_2O_2 radioformée
6.10^5 r sur eau saturée d'oxygène	6 mg par litre
6.10^5 r sur eau privée d'oxygène..........	0,24 mg par litre

Comme dans l'expérience précédente, l'efficacité de l'irradiation — c'est-à-dire son rendement en eau oxygénée — dépend de la présence de l'oxygène.

3. D'une façon générale, toute irradiation effectuée en présence d'oxygène entraîne une action peroxydante.

On le constate très facilement en irradiant directement les réactifs utilisés pour la recherche des peroxydases (réactif Nadi, pyrogallol, etc...) ([8]). Au cours de l'irradiation, tous ces réactifs présentent leurs virages caractéristiques, si la solution contient de l'oxygène : on n'observe plus rien, au contraire, si la solution a été dégazée avant d'être irradiée.

4. De même, lorsque l'on irradie la solution aqueuse d'un acide organique (acide acétique, crotonique, succinique ou fumarique) ou d'un acide aminé (glycocolle, alanine, leucine, acide aspartique,

lysine), la fonction acide se comporte comme un « accepteur » pour l'oxygène radio-activé et se transforme en hydroperoxyde, du type RCO-O-OH [9, 10].

Il est important de remarquer que les acides aminés se prêtent encore à la formation de peracides quand ils sont enclavés dans une molécule protéique [11]. Cette transformation ne peut évidemment intéresser que les seules fonctions acides et phénoliques qui sont dissociées à la périphérie de la molécule protéique. Par exemple, le sérum de cheval, l'édestine présentent, après irradiation, la réaction des peroxydes : et cette localisation périphérique du radio-peroxyde primaire va intervenir, tout à l'heure, dans le post-effet.

5. L'irradiation de la toxine tétanique [12] permet encore d'illustrer, avec un exemple plus complexe, l'intervention de l'oxygène. En présence de ce gaz, la radio-sensibilité de la toxine — appréciée par la diminution de sa toxicité sur la souris — est plus marquée que si l'irradiation est effectuée sur une solution de toxine, privée d'oxygène.

6. Réciproquement, les effets de l'irradiation peuvent être annulés si l'on bloque l'oxygène radio-activé. Deux expériences sont particulièrement probantes : d'une part, la formation de l'eau oxygénée au cours de l'irradiation de l'eau pure est diminuée si l'on opère en présence d'un anti-oxygène tel que l'oxychlorure de carbone [13] ; d'autre part, la radio-sensibilité de la strychnine — appréciée par la diminution de sa toxicité consécutive à sa transformation en géno-strychnine — est diminuée si l'on irradie en présence d'un accepteur d'oxygène [14], lequel exerce ainsi une action protectrice (tabl. I).

TABLEAU I

Action des rayons X sur la strychnine en présence de solutés

Solutés non-accept. d'oxygène	Effet protect	Solutés accepteurs d'oxygène	Effet prot.
Eau	0	NO_2Na	77 %
NaCl	0	SO_4Fe	88 %
NO_3Na	0	$SnCl_2$	88 %
$SO_4\,{}_3Fe_2$	0	A. ascorbique	88 %
$SnCl_4$	0	Hydroquinone	88 %

7. A ces expériences d'un domaine strictement chimique, LACASSAGNE [15] a apporté une confirmation biologique directe, en irradiant des souriceaux nouveau-nés, placés dans une atmosphère constituée soit par l'air soit par un gaz inerte : dans ce dernier cas, la radio-sensibilité est considérablement diminuée.

La conclusion de ces expériences est que la présence de l'oxygène est indispensable à l'action des rayons X, laquelle apparaît toujours comme une radio-oxydation : c'est la première phase de l'irradiation.

Cette proposition entraîne les conséquences suivantes. Elle cadre d'abord avec les interprétations acceptées pour l'action biologique des rayons X, notamment avec la théorie de la cible, proposée par LACASSAGNE [16] et par HOLWECK [17]. Elle permet encore de concevoir un moyen de protection contre les effets de l'irradiation [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24], puisqu'il suffit d'introduire, dans l'organisme, des réducteurs, c'est-à-dire des accepteurs d'oxygène, avant l'irradiation. Enfin — et c'est ici le point le plus important — elle est à la base des processus de synthèse.

Voyons maintenant comment ce radio-peroxyde primaire va réagir avec les constituants du milieu irradié : c'est la deuxième phase de l'irradiation ou « post-effet ».

II. LE POST-EFFET

Tout le monde connaît la latence nécessaire à l'observation des effets d'une irradiation, quand cette dernière intéresse un matériel vivant. Or, il est possible de retrouver *in vitro* la même latence ou, plus exactement, une phase, postérieure à l'irradiation et au cours de laquelle des solutions organiques présentent une évolution progressive. Ces expériences se divisent en deux groupes.

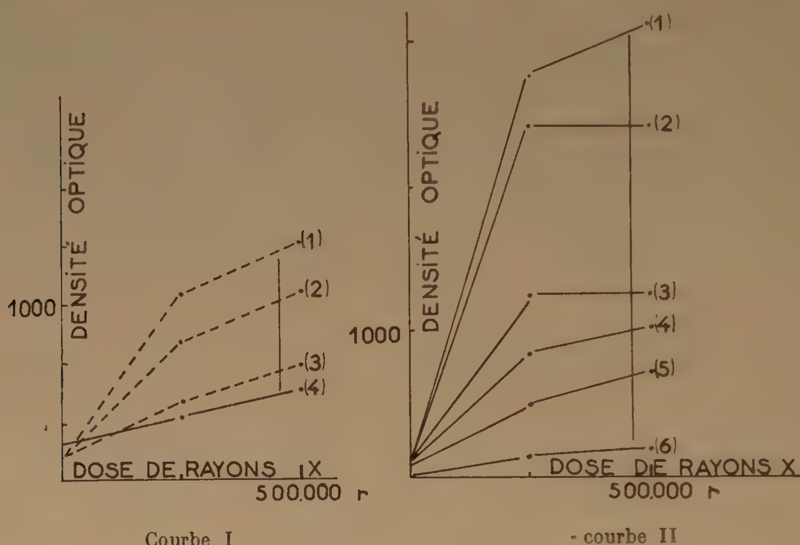
1. Un premier groupe comprend l'expérimentation sur des solutions de protéides à poids moléculaire élevé. Avec l'acide désoxyribonucléique, BUTHER et CONWAY [25] observent une chute de la viscosité et de la biréfringence d'écoulement, au cours des jours consécutifs à l'irradiation. Avec la trypsine cristallisée, Margaret MACDONALD [26] constate une diminution de l'activité postérieurement à l'irradiation. Dans l'une et l'autre de ces expériences, il s'agit d'une desmolyse progressive de la molécule irradiée.

2. Voici maintenant des expériences tout à fait différentes, mais qui s'accompagnent également d'une évolution progressive de la solution postérieurement à son irradiation [2].

On irradie, en présence d'oxygène, des solutions de molécules phénoliques de faible poids moléculaire, telles que l'acide gallique, la tyrosine, l'adrénaline ou le tannin. En général, la solution semble peu modifiée immédiatement après l'irradiation. Mais, au cours des jours consécutifs, on constate l'apparition d'une pigmentation dont l'intensité augmente progressivement. Voici deux expériences où l'on a

irradié de la tyrosine (courbe I) ou de l'acide gallique (courbe II). On mesure la densité optique après l'irradiation et on abandonne les solutions au repos en recommençant la mesure à intervalles réguliers. On constate que la coloration des solutions, très légère immédiatement après l'irradiation, augmente progressivement. Il s'est formé un pigment : et, dès ce moment, nous assistons à une synthèse organique déclenchée par les rayons X.

condensation. Cette seconde phase ou « post-effet », bien que débutant nécessairement au cours de la première, peut en être distinguée de plusieurs façons. Tout d'abord, elle est sensible à de nombreux facteurs (la chaleur, les catalyseurs minéraux) qui sont inefficaces sur l'action immédiate des rayons X. D'autre part, il est possible de supprimer ce post-effet, en introduisant des réducteurs après l'irradiation : ce qui revient, en quelque sorte, à appliquer,



Courbe I

(1) Après 4 jours.
(2) Après 3 jours.
(3) Après 2 jours.
(4) Immédiatement après l'irradiation.

Courbe II

(1) Après 13 jours.
(2) Après 11 jours.
(3) Après 7 jours.
(4) Après 5 jours.
(5) Après 3 jours.
(6) Immédiatement après l'irradiation.

Augmentation de la pigmentation au cours des heures consécutives à l'irradiation (I : acide gallique II : tyrosine).

Avec ces solutions phénoliques, nous pouvons distinguer deux phases successives et essentiellement différentes dans l'action des rayons X.

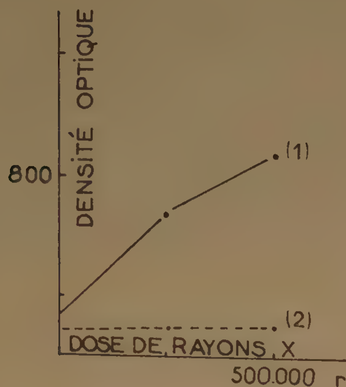
Première phase : c'est l'effet immédiat, se produisant au cours même de l'irradiation. Puisque, d'une part, l'oxygène est indispensable à l'efficacité du rayonnement et que, d'autre part, la présence des peroxydes est toujours constatée dans le milieu irradié, on a le droit de conclure que cette action primaire des rayons X est une radio-oxydation au cours de laquelle les molécules subissent une transformation individuelle en peroxydes.

Deuxième phase : elle consiste dans la réaction progressive de ce radio-peroxyde élémentaire avec une autre molécule pour aboutir à un produit de

à la solution qui vient d'être irradiée, un « traitement » exactement comparable à la protection envisagée précédemment contre les effets des rayons X (2) : on peut par exemple ajouter de l'acide ascorbique à une solution d'acide gallique immédiatement après son irradiation. Après trois jours, on constate que les témoins ont subi l'évolution et la pigmentation déjà représentées par la courbe I : au contraire, les mêmes solutions, additionnées d'acide ascorbique, n'ont présenté aucune évolution. Le post-effet y a été stoppé par l'accepteur d'oxygène.

Ainsi, au cours du post-effet, nous nous trouvons en présence de deux groupes d'expériences absolument contradictoires. Les premières, qui concernent des protéides à poids moléculaires élevés, aboutissent à la desmolyse ; les secondes, avec des molécules

phénoliques très simples, conduisent à des condensations moléculaires et à des synthèses de pigments. Mais l'ensemble va devenir cohérent en faisant intervenir le poids moléculaire et la complexité de la molécule irradiée.



Courbe III.

(1) Ac. gallique seule.
(2) Ac. ascorbique.

Stabilisation du post-effet de l'acide gallique par addition d'acide ascorbique, immédiatement après l'irradiation. Les courbes représentent les densités optiques des solutions, le troisième jour après l'irradiation.

III. INTERVENTION DU POIDS MOLÉCULAIRE DE LA MOLÉCULE IRRADIÉE

En effet, le rapprochement des deux groupes d'expériences précédentes conduit à une constatation d'une importance capitale, à savoir que l'effet de l'irradiation diffère essentiellement selon le poids moléculaire de la molécule irradiée.

Quelle que soit la molécule expérimentée, la première phase de l'irradiation consiste toujours à former sur cette molécule un radical-peroxyde. Mais le poids moléculaire va intervenir au cours du post-effet, c'est-à-dire dans le mode de réaction de ce radio-peroxyde primaire.

a) Dans le cas d'une molécule complexe, de grande dimension et de poids moléculaire élevé, telle que l'acide désoxyribonucléique ou la trypsine, le radical-peroxyde trouve, dans sa propre molécule et à des distances inférieures à son rayon d'action moléculaire (environ 5 Å), des éléments à oxyder, et particulièrement les liaisons hydrogène et sulfhydriles. Le radical-peroxyde peut induire ainsi, dans la propre molécule où il est fixé, une oxydation qui chemine progressivement à l'intérieur de la molécule protéique : et le post-effet entraîne une desmolyse de plus en plus importante.

b) Au contraire, dans le cas d'une petite molécule (phénol, tyrosine) qui a subi au cours de l'irradiation son degré maximum d'oxydation, le radical-peroxyde ne peut plus agir sur sa propre molécule et est contraint, par suite de son instabilité, d'agir sur une autre molécule, c'est-à-dire que le post-effet entraîne des condensations moléculaires et des synthèses.

Il en résulte qu'il faut désormais considérer un mode tout à fait nouveau pour l'action des rayons X : à côté de leur action destructrice quand ils ont pour cible une grosse molécule ou un complexe de ces molécules, tel qu'un gène, les rayons X constituent un agent de synthèse quand ils agissent sur des petites molécules organiques.

Aspect thermodynamique des radio-synthèses. — On sait qu'en général, les synthèses organiques par condensation de deux molécules avec élimination d'eau sont endothermiques en milieu aqueux et à la température ordinaire. Ces synthèses deviennent au contraire spontanées avec les radio-peroxydes.

Tandis que la condensation de deux molécules de phénol par exemple :



$$C_6H_5 - O\,H + C_6H_5 - OH \rightarrow C_6H_5 - O - C_6H_5 + H_2O$$

n'est pas spontanée en milieu aqueux, la réaction devient possible en irradiant la solution et résulte alors de l'instabilité du radio-peroxyde. La seule différence avec la réaction précédente consiste en ce que la réaction libère cette fois, non plus l'eau, mais une molécule d'eau oxygénée :



$$C_6H_5 - O - OH + C_6H_5 - OH \rightarrow C_6H_5 - O - C_6H_5 + H_2O_2$$

Il est évident que tout dépend de la formation initiale du radio-peroxyde dans la première phase, au cours de laquelle les rayons X ont conféré à la molécule une sorte de stimulus de synthèse.

Voici d'abord quelques exemples où les rayons X réalisent très simplement les synthèses de la chimie organique.

IV. RADIO-SYNTHÈSES ORGANIQUES

Cette action de synthèse des rayons X peut être mise en évidence d'une façon très simple, en s'adressant à des matières colorantes faciles à identifier et à doser au photo-colorimètre. Il existe, en effet, de

nombreuses matières colorantes dont la synthèse chimique exige l'intervention d'un oxydant tel que l'acide arsénique, le chlorure ferrique, etc... Or, l'irradiation directe du mélange des constituants aboutit à la même synthèse.

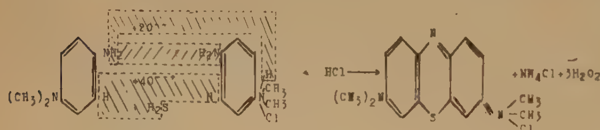
L'expérience permet de distinguer deux groupes de colorants. Pour les uns (fuchsine, vert malachite, violet de LAUTH, jaune d'acridine), le radio-peroxyde agit déjà au cours même de l'irradiation. La comparaison avec le témoin non irradié doit être faite immédiatement après l'irradiation : car, si l'on chauffe, la coloration se développe très fortement dans l'essai irradié, mais elle apparaît chez le témoin d'une façon plus ou moins marquée, ce qui rendrait moins évidente l'action des rayons X.

Au contraire, pour d'autres matières colorantes dont les principaux représentants sont le bleu de méthylène et le noir d'aniline, la synthèse du colorant exige deux étapes successives : *a*) l'irradiation ; *b*) le chauffage. Au cours de ce chauffage, le colorant apparaît d'une façon intense, tandis que le témoin, chauffé mais non irradié reste incolore. L'expérience devient alors très démonstrative.

Voici à titre d'exemple la radio-synthèse du bleu de méthylène. On mélange, à volumes égaux, une solution de diméthyl-*p*-phénylène-diamine (850 mg dissous dans 50 cm³ de HCl N/10 + 250 γ/cm³ de SO_4Cu) et une solution de 0,5 cm de NH_4 ,S dans 50 cm³ HCl N/10.

On administre 100.000 r à ce mélange. Après l'irradiation, on chauffe, pendant 15 minutes, à 100° en ampoule scellée.

Le témoin, chauffé mais non irradié, reste incolore, tandis que la solution, préalablement traitée par les rayons X, se transforme en une magnifique solution bleu très foncé de bleu de méthylène. La radio-réaction peut être schématisée de la façon suivante :



Pour une dose comprise entre 100.000 r et 500.000 r, la radio-formation de bleu de méthylène est porportionnelle à la dose de rayons X. L'expérience est analogue avec le violet de LAUTH : il suffit alors d'employer la *p*-phénylène-diamine. Or, cette radio-formation dépend essentiellement de la présence de l'oxygène au moment même de l'irradiation. On le constate très facilement en irradiant le mélange *d*.diméthyl-*p*-phénylène-diamine et de H_2S avant ou sans barbotage d'air (tableau II).

TABLEAU II

Synthèse du violet de Lauth par les rayons U.V.
(durée d'irradiation = 15 minutes)

	Violet de LAUTH radioformé
Irradiation avec barbotage d'air	431,2 mg pour 1.000 cm³
Irradiation sans barbotage d'air	80 mg pour 1.000 cm³

On peut d'ailleurs irradier séparément la molécule organique et introduire le sulfhydrate après l'irradiation. On constate encore la formation du colorant, mais en quantité plus faible, cette différence pouvant être attribuée à l'instabilité du radio-peroxyde (tableau III).

TABLEAU III

Synthèse du violet de Lauth par les rayons U.V.
(avec barbotage d'air, durée d'irradiation = 30 minutes)

	Violet de LAUTH radioformé
(*p*.phénylènediamine + $NH_2)^2S$) irradiée ensemble	650 mg pour 1.000 cm³
(*p*.phénylènediamine irradiée seule) + $NH_4)^2S$	306 mg pour 1.000 cm³
p.phénylènediamine non irradiée + $NH_4)^2S$	0 mg pour 1.000 cm³

L'action de l'oxygène dans les radio-synthèses peut encore être mise en évidence en considérant le rendement ou, plus exactement, le coefficient de radio-synthèse.

TABLEAU IV

Variation du coefficient de radio-synthèse du bleu de méthylène (*)
(à pH = 7 et avec un barbotage d'air constant)

Concentration en diméthyl.*p*.phén.diam.	Coefficient de radio-synthèses avec les U.V.	Coefficient de radio-synthèses avec les R.X.
17 g pour 1.000	1,97	2,71
12,75 g »		2,86
8,5 g »		3,47
4,25 g »	3,92	5,03
2,12 g »		7,84
1,06 g »		11,41
0,85 g »	11,98	
0,53 g »		20,06
0,17 g »	13,66	

Le tableau IV montre que le coefficient de radio-synthèse est porportionnel au rapport oxygène radio-

activé/molécule à oxyder, c'est-à-dire que la radio-synthèse est plus importante quand la même quantité d'oxygène radio-activé agit sur une concentration de plus en plus faible de molécules à oxyder. Il est intéressant de constater que l'ordre de grandeur de ce coefficient de radio-synthèse reste le même pour les rayons X et pour les rayons U.V., ce qui établit l'identité du mode d'action de ces deux agents.

Réciproquement, l'introduction d'un accepteur d'oxygène dans la solution irradiée va dévier, sur l'accepteur, l'oxygène radio-activé et inhiber par conséquent la synthèse : il suffit d'ajouter, avant l'irradiation un accepteur pour inhiber l'apparition du colorant, partiellement ou totalement selon la nature de l'accepteur (tableau V).

TABLEAU V

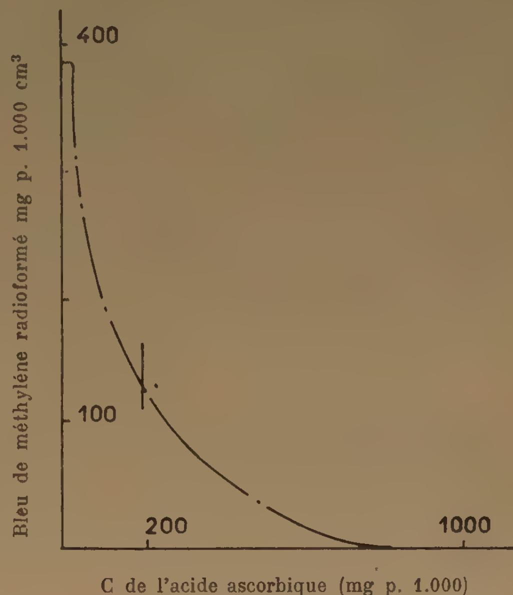
Actions des accepteurs d'oxygène sur la radio-synthèse

Accepteur expérimenté	Radio-synthèse du bleu de méthylène par les U.S., dans HCl N/20	Radio-synthèse du violet de LAUTH par les R.X. à pH = 7
(Témoin)	bleu foncé	violet foncé
a-ascorbique ..	incolore	incolore
Cystéine.......	incolore	incolore
Thiourée	incolore	*violet foncé* (*)
Résorcine	mauve léger	violet léger
Pyrogallol	mauve léger	violet léger
Hydroquinone .	mauve léger	violet léger
a-pyruvique ...	à peine teinté	à peine teinté
a-maléique	bleu léger	rose léger
a-fumarique ...	bleu léger	violet léger

L'action inhibitrice est proportionnelle à la concentration de l'accepteur : déjà manifeste avec une dose très faible (**), elle augmente rapidement jusqu'à devenir totale. L'ensemble de l'expérience figure une courbe en S (courbe III), résultat prévisible puisque, pour les concentrations extrêmes, les tangentes sont horizontales.

V. EXPÉRIENCES AVEC LES ACIDES AMINÉS

On peut d'abord remarquer que l'intervention des peroxydes permet d'envisager la synthèse de la chaîne polypeptidique, à partir d'une solution aqueuse d'acides aminés. La présence de l'eau oxygénée dans les cellules, constitue un argument en



Courbe III. — Radio-synthèse du bleu de méthylène en présence de concentration croissante d'a.ascorbique par les R.X. (250.000 r) et à pH = 7.

faveur de cette hypothèse puisque cette eau oxygénée pourrait représenter le résidu d'une réaction entre peroxydes.

Les expériences ont consisté à irradier la solution aqueuse pure d'un acide aminé, puis à la chauffer à 100° après l'irradiation. Un phénomène constant complique l'expérience : c'est la désamination plus ou moins marquée que subit l'acide aminé quand la radio-oxydation intéresse la fonction aminée ([27]). D'autre part, les acides aminés peuvent se classer en deux groupes : *a*) les acides linéaires (glycocolle, alanine, leucine, valine, acides aspartique et glutamique, lysine) qui ne forment pas de radio-peptides ; *b*) les acides qui possèdent un hexagone simple ou complexe (phényl-alanine, tryptophane, tyrosine) et dont l'irradiation aboutit à des produits de condensation. Ces produits de condensation présentent les caractéristiques suivantes :

1. leurs solutions aqueuses moussent abondamment ;

2. ils sont précipités par l'acide trichloracétique et par le sulfate d'ammonium à demi-saturation ;

3. ces précipités sont très volumineux et fortement hydratés.

(*) La thiourée ne fonctionne comme accepteur d'oxygène qu'en milieu acide seulement.

(**) La faible concentration, dès laquelle l'accepteur manifeste son action, permet de différencier, d'une part, l'inhibition exercée par l'accepteur au moment même de la radio-synthèse et, d'autre part, la réduction qui pourrait, dans certains cas, transformer le colorant en leuco-dérivé. D'ailleurs, l'inhibition reste la même dans la synthèse du noir d'aniline, ce qui élimine la considération de leuco-dérivés.

L'irradiation aboutit ainsi à la formation de dérivés possédant les caractères des polypeptides de poids moléculaire élevé.

Ces réactions de précipitation permettent de préciser les conditions expérimentales.

1. Le pH le plus favorable pour l'irradiation est situé vers 8, c'est-à-dire dans la zone de dissociation de la fonction acide.

2. Le pH le plus favorable pour le chauffage du radio-dérivé est situé vers 3.

3. Les précipités obtenus sont toujours mélangés à des pigments noirs dont la séparation n'a pas pu être réalisée de façon satisfaisante, ce qui enlève toute signification au dosage de l'azote. Par exemple, le tryptophane pur contient 13,7 grammes d'azote pour 100 ; le radio-dérivé en contient 7,66 grammes pour 100.

4. La meilleure méthode de purification consiste à précipiter par l'acide trichloracétique, à centrifuger après un repos de quelques heures et à laver le précipité avec une solution N/10 d'acide acétique.

5. Le résultat de l'expérience est le même si l'on irradie avec les rayons X ou U.V.

6. Au cours des deux phases successives (l'irradiation et le chauffage), la viscosité croît consécutivement à la condensation moléculaire.

VI. RADIO-SYNTHÈSE DE L'URÉE

La radio-formation de l'urée apporte une démonstration supplémentaire du pouvoir de synthèse des rayons X et, en même temps, une méthode nouvelle pour la synthèse de l'urée.

Le milieu irradié est constitué par une solution méthylique (32 cm³ de CH_3OH), de chlorure de méthylène (4 cm³), d'ammoniaque (0,25 cm³ d'une solution aqueuse à 22° B) et de *m*-phénylène-diamine (250 mg).

L'irradiation est effectuée avec le rayonnement du tungstène (tube MACHLETT, sous 37,5 kV et 40 mA, filtration par 0,5 mm de bérylium, distance de l'anticathode à la surface irradiée = 5 cm, intensité à la surface du liquide = 200.000 r/minute, épaisseur de la couche irradiée = 3 mm) et avec un barbotage d'oxygène.

Après l'irradiation, l'urée est précipitée par la méthode de FOSSE : 10 cm³ de la solution irradiée sont additionnés de 20 cm³ de CH_3CO_2H et de 1,5 cm³ d'une solution méthylique contenant 10 % de xanthydrol. Après un repos de 40 minutes, le précipité est essoré, lavé successivement avec CH_3CO_2H et CH_3OH et séché à 100°. Ce précipité présente tous les caractères de la xanthylurée : il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, soluble dans un mélange équimoléculaire de CH_3C_2OH et de HCO_2H d'où la xanthylurée est précipitée par l'eau Sa teneur en azote est égale à 6,665 % (théorie = 6,66 %).

Cette radio-synthèse de l'urée présente les caractéristiques suivantes :

1. la composition du milieu irradié ne peut varier que dans des limites très étroites ;

2. la radiosynthèse reste d'abord proportionnelle à la dose de rayons X puis elle reste stationnaire et diminue quand cette dose dépasse $1,5.10^6$ r, tandis qu'apparaît une coloration bleue de plus en plus foncée (tableau VI) :

TABLEAU VI

Dose de rayons X	Xanthylurée (pour 100 cm³ de solution)
0	0
$0,75.10^6$ r	350 mg
10^6 r	492 mg
$1,5.10^6$ r	641 mg
2.10^6 r	600 mg

3. les rayons U.V. se comportent de la même façon que les rayons X ;

4. la présence de *m*-phénylène-diamine est indispensable : en son absence, aucune synthèse ne peut être obtenue. D'autre part, la méta-, seule, est efficace : l'ortho- et la para- sont sans action. La concentration en *m*-phénylène-diamine présente un optimum très marqué (tableau VII) :

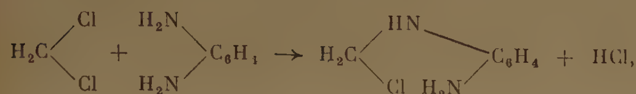
TABLEAU VII

C de *m*-phénylènediamine dans 100 centimètres cubes de la solution irradiée	Xanthylurée après irradiation par U.V. (durée = 30 minutes)
0	0
675 mg	540 mg
1.000 mg	187 mg
1.500 mg	40 mg
2.000 mg	4 mg

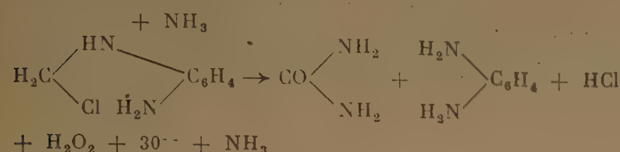
L'ensemble de ces observations permet de schématiser, de la façon suivante, la radio-réaction.

Il convient d'abord d'éliminer une réaction directe entre le chlorure de méthylène et l'ammoniaque, ce qui conduirait à une méthyléne-diamine inconnue.

La présence, indispensable, de la *m*-phénylène-diamine conduit à envisager une réaction intermédiaire (*) telle que :



réaction suivie d'une oxydation et d'une hydrolyse ammoniacale qui libèrent l'urée :



Il est remarquable que, dans cette radio-synthèse de l'urée, la présence d'un radical aromatique se révèle aussi indispensable que dans la radio-condensation des acides aminés.

(Institut Pasteur, Service de Chimie Physique)

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Annales Institut Pasteur*, 1953, **84**, 1001.
(2) *Annales Institut Pasteur*, 1954, **86**, 262.
(3) Loiseleur J. et Latarjet R. — *C.R. Soc. Biol.*, 1941, **135**, 1534.
(4) Fricke H. et Morse S. — *Strahlentherapie*, 1927, **26**, 757.
(5) Loiseleur J., Latarjet R. et Mlle Caillot Th. — *C.R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, 730.
(6) *C.R. Acad. Sci.*, 1942, **214**, 76.
(7) Loiseleur J. et Mlle Crovisier C. — *C.R. Soc. Biol.*, 1942, **136**, 739.
(8) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1943, **25**, 1.
(9) Loiseleur J., Latarjet R. et Mlle Crovisier C. — *C.R. Soc. Biol.*, 1942, **136**, 57.
(10) Loiseleur J. et Latarjet R. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1942, **24**, 172.
(11) Latarjet R. et Loiseleur J. — *C.R. Soc. Biol.*, 1942, **136**, 60.
(12) Loiseleur J. et Mlle Crovisier C. — *C.R. Soc. Biol.*, 1943, **137**, 439.
(13) *C.R. Aacad. Sci.*, 1950, **230**, 1901.
(14) Loiseleur J. et Velley G. — *C.R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 784.
(15) Lacassagne A. — *C.R. Acad. Sci.*, 1942, **215**, 231.
(16) Lacassagne A. — *Radiophysiologie et radiothérapie*, 1934, **3**, 215.
(17) Holweck F. — *Radiophysiologie et radiothérapie*, 1934, **3**, 235.
(18) Dale W. M., Davies J. V. et Meredith W. J. — *Biochim. J.*, 1946, **40**, 33.
(19) Patt H. M., Tyree E. B., Straube R. L. et Smith D. E. — *Science*, 1949, **110**, 213.
(20) Bacq Z. M. et Hervé A. — *Bull. Acad. Med. Belgiqu* 1952, **17**, 13.
(21) Baclesse Fr. et Loiseleur J. — *C. R. Soc. Biol.*, 1947, **141**, 743.
(22) Loiseleur J. et Baclesse Fr. — *C.R. Soc. Biol.*, 1947, **141**, 1160.
(23) Velley G. et Loiseleur J. — *C.R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 2132.
(24) Loiseleur J. et Velley G. — *C.R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 182.
(25) Buther J. A. V. et Conway B. E. — *J. chem. Soc.*, 1950, 3418 ; 1952, 834.
(26) Margaret R. MacDonald. — *Faraday Soc.*, décembre 1952, 7542.
(27) *Radiophysiologie et radiothérapie*, 1937, **3**, 357.

(*) Je remercie MM. Buu-Hoï et Berger qui m'ont suggéré ce schéma.

DISCUSSION

M. Philpot. — M. Loiseleur a montré dans un de ses tableaux que la thiourée n'exerce son action protectrice qu'en solution acide. Il y a quelques années M. Dale a trouvé que la thiourée était l'un des agents protecteurs les plus efficaces trouvés pour les enzymes. Si je m'en souviens bien il ne s'agissait pas de solutions acides. Encouragés par ces résultats M. Mole et moi-même avons entrepris des expériences biologiques et nous avons trouvé que la thiourée protège les souris contre les rayons X, et celles-ci ne sont certainement pas acides. Est-ce que M. Loiseleur peut proposer une interprétation de cette différence de comportement

M. Dale. — Je peux confirmer la remarque de M. Philpot. Dans notre cas la thiourée exerçait son action protectrice en solution neutre et même alcaline (pH = 8,3).

M. Alexander — La thiourée protège l'acide polyméthacrylique en solution aqueuse diluée contre la dégradation par les rayons X et ceci aussi bien à pH = 7 que pH = 9. Etant donné que nous avons pu montrer que la protection de notre système était due à une compétition pour les radicaux HO_2, il faut admettre que l'action protectrice de la thiourée se fait par un autre mécanisme dans le système de M. Loiseleur. On pourrait s'attendre à un effet de pH comme l'a trouvé M. Loiseleur si la thiourée agissait en arrêtant des chaînes.

M. E. Chapiro. — On sait depuis longtemps que l'action de l'eau oxygénée sur la thiourée donne, en milieu acide, surtout du sulfure de formamidine, alors qu'en milieu neutre ou alcalin, c'est le dioxyde $CH_4O_2N_2S$ (acide formadine-sulfurique) qui est formé ; ce dernier est lui-même ainsi que Boeseken l'a montré, un réducteur extrêmement énergique en milieu alcalin, réduisant notamment le sulfate ferrique. On peut donc prévoir *a priori* que le mécanisme de protection par la thiourée ne doit pas être le même en milieu acide qu'en milieu alcalin.

M. Haïssinsky. — Est-ce-que le sulfure d'ammonium n'est pas oxydé en soufre dans ces conditions ?

M. Loiseleur. — L'expérience montre que, dans les conditions précitées, la thiourée fonctionne comme inhibiteur de la radiosynthèse, seulement en milieu acide. Avec les doses de rayonnement utilisées, la thiourée ne présente aucune modification apparente : par contre on observerait la formation de soufre dans une solution saturée de H_2S.

RÉDUCTIONS PAR IRRADIATION DE SOLUTIONS AQUEUSES

par Gabriel STEIN
Department of Physical Chemistry, Hebrew University Jerusalem, Israël
(Traduit par Mme C. Vermeil)
Manuscrit reçu le 25-3-55

SOMMAIRE

On examine les réductions produites par irradiation de solutions dans lesquelles les agents réducteurs sont des radicaux libres organiques. La réduction du bleu de méthylène, du cytochrome C et du coenzyme I mettent en évidence les actions spécifiques de ces divers radicaux. Le mécanisme des réactions mises en jeu dans le cas du DPN et des N-alkyl nicotinamides (ses substances modèles) est discuté sur la base de résultats expérimentaux récents ; les réactions induites par les radiations sont comparées aux processus enzymatiques et à ceux où les agents réducteurs sont l'hydrosulfite et l'hydrure de bore.

I. On a souvent souligné le fait que, dans la plupart des conditions expérimentales, l'action oxydante des radiations sur les solutions aqueuses est beaucoup plus marquée que l'effet réducteur ([1]). Négligeons pour l'instant la fraction de rayonnement utilisée directement pour former des produits moléculaires, puisque dans ce cas, par définition, il n'existe pas d'entités chimiques (oxydantes ou réductrices) disponibles pour des réactions primaires. La fraction d'énergie absorbée de beaucoup la plus importante conduit à la formation d'entités chimiques primaires, susceptibles de réagir avec des accepteurs convenables ; de plus, la décomposition de l'eau doit former des quantités équivalentes d'agents oxydants et réducteurs.

Dans un article précédent ([2]), cette question a été discutée du point de vue expérimental et on a décrit de quelle façon on peut mettre en évidence, selon les conditions expérimentales, les différents modes de réactivité chimique. Toujours du point de vue expérimental, on a pu distinguer trois cas principaux :

a) *Solutions contenant de l'oxygène.* Outre l'action oxydante des radicaux OH, on observe une réduction très efficace, à savoir celle de l'oxygène :



$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \quad (1\,a)$$

ou :



$$e + O_2 \rightarrow O_2^- \quad (1\,b)$$

Le rendement de cette réduction peut être mesuré en utilisant les radicaux HO_2 ainsi formés, par exemple pour oxyder les ions Fe^{++} ([3]). On peut montrer de cette manière que la quantité théorique de HO_2 est bien réellement formée dans la réaction de réduction 1*a*.

b) *Solutions désaérées* ne contenant pas d'oxygène et contenant un seul soluté. Si ce soluté peut être réduit, il entrera en compétition, pour l'agent réducteur, dans ce système, avec les radicaux OH très actifs.

c) *Solutions complexes* ne contenant pas d'oxygène, mais plus d'un soluté dont l'un réagit avec les radicaux OH. L'autre soluté peut alors, si les conditions expérimentales conviennent, être réduit avec un bon rendement.

On discutera ici ce troisième type de système en considérant spécialement certains cas qui peuvent avoir une signification biologique particulière.

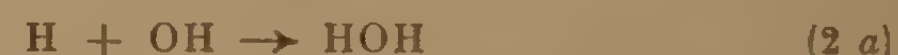
II. Considérons quelques systèmes qui ont déjà été brièvement décrits ([4]), et sur lesquels on possède maintenant des données expérimentales supplémentaires.

Nous supposerons que le système étudié est constitué essentiellement par de l'eau et nous considérerons que le processus radiochimique qui nous intéresse actuellement produit deux entités chimiques actives, selon Weiss ([5]) :



$$HOH \rightarrow H + OH \quad (2)$$

Dans les solutions désaérées, la recombinaison prédomine :



$$H + OH \rightarrow HOH \quad (2\,a)$$

Ajoutons maintenant une substance susceptible de réagir avec OH et en concentration élevée par rapport à la concentration stationnaire en radicaux. Cette substance peut être H_2 qui se dissout dans l'eau à la concentration 10^{-3} M environ. On a alors :



$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \quad (3)$$

qui aura pour résultat d'augmenter les atomes H disponibles et de diminuer en même temps la probabilité que les produits formés soient reoxydés par les OH. Dans ces conditions, on peut obtenir des réductions ([3], [6]). Les substances ajoutées en concentration élevée peuvent être aussi des composés organiques capables de s'oxyder par perte de deux électrons. Appelons AH_2 un tel composé (par exemple, un benzoate, un succinate ou de l'éthanol) et supposons qu'il soit à une concentration comprise entre 0,1-0,5 N. Dans ce cas, la réaction :



$$AH_2 + OH \rightarrow AH + H_2O \quad (4)$$

va être rapide et la solution va maintenant contenir des radicaux libres organiques AH en plus des atomes H (dans le cas de l'éthanol, par exemple, les atomes H eux aussi peuvent le déshydrogéner). En théorie, les radicaux AH peuvent se comporter soit comme des agents oxydants selon ([5]) :



$$AH + RH_2 \rightarrow AH_2 + RH \qquad (5)$$

soit comme des agents réducteurs selon (6) :



$$AH + S \rightarrow A + SH \qquad (6)$$

On a trouvé expérimentalement que ces systèmes permettent, en fait, d'étudier les réactions de tels radicaux, leurs effets réducteurs étant fortement marqués.

III. Considérons tout d'abord le système dans lequel le bleu de méthylène est le second substrat, système que nous avons étudié en détail avec M. M. J. Day ([7]). Dans ces solutions aqueuses, la concentration en bleu de méthylène était initialement de 0,054 millimole/litre, le pH étant approximativement de 5-6. Les résultats ont été décrits brièvement précédemment ([8]) et sont résumés dans le tableau I (G_{Fe} = 20).

Tableau I

Système	G ox.	G red.
A Me blue (vacuo)	1,0	0,3
B Me blue (air)	1,4	0,9
C Me blue (H_2)	0,7	1,6
D Me blue (CO_2)	0,5	<0,2
E Na benzoate	0,1	5,2
F éthanol	0,5	5,2
G Na benzoate + CO_2	0,2	5,2

Si la solution est dégazée avant l'irradiation, on observe une décoloration irréversible, probablement due à une oxydation. Il se produit également à un faible degré une décoloration par réduction réversible lorsque l'on fait rentrer l'oxygène. En présence d'oxygène (air), on observe le fait surprenant que les deux processus sont plus importants. Nous ne présentons pas d'explication précise de ce phénomène. L'une des raisons peut être le ralentissement de la réaction de recombinaison ([2 a]) selon la discussion donnée en note (*).



(*) On peut se demander à la lumière de ce résultat si la réaction suivante :

$$O_2 + OH \rightarrow O_2.OH$$

électroniquement vraisemblable, n'a pas lieu, formant des radicaux « hydrozone ». Elle est plausible par analogie avec les réactions : $AH + O_2 \rightarrow AH.O_2 \rightarrow AOOH$ dont on a apporté la preuve ([9]). Nous considérons que c'est un intermédiaire possible pour rendre compte des rendements élevés en H_2O_2 souvent observés. Les présentes expériences lui apportent un support indirect. Nous espérons discuter cette hypothèse dans une prochaine communication.

Si l'on ajoute CO_2, il entre vigoureusement en compétition avec le bleu de méthylène pour les agents réducteurs et oxydants. L'addition de benzoate a pour effet pratique d'empêcher l'oxydation irréversible (l'effet résiduel correspondant à la formation de H_2O_2 moléculaire), tandis que la réduction réversible s'effectue avec un rendement qui indique (puisqu'il faut deux équivalents pour la réduction) que les H et les RH agissent également comme des agents réducteurs.

Dans les systèmes de A à D du tableau I les courbes obtenues pour la densité optique du bleu de méthylène en fonction de la dose de rayonnement sont approximativement des exponentielles. Cependant, pour les systèmes E, F et G, la diminution de la densité optique en fonction de la dose absorbée est exactement linéaire, conduisant à une décoloration complète. On obtient ainsi le résultat intéressant que le bleu de méthylène est complètement réduit par un processus réversible sous l'action des radicaux organiques et d'atomes H.

IV. Dans ce paragraphe, nous résumerons brièvement les résultats obtenus ([11]) avec le cytochrome C comme second substrat (à une concentration environ 10^{-5} M). Quand les radicaux sont produits selon la réaction (4) à partir de benzoate ou de succinate 0,5 M, on obtient un cytochrome C réduit qui est identique en tous points au cytochrome C réduit obtenu par réduction enzymatique ou par l'hydrosulfite. On n'observe aucune oxydation irréversible.

Si cependant on utilise l'hydrogène (réaction 3), ou si le méthanol, l'éthanol ou le *n*-butanol constituent les sources de radicaux organiques, le produit de la réduction est différent de celui obtenu ci-dessus. Après reoxydation, le spectre de la solution présente une nouvelle bande d'absorption qui ressemble à celle d'un produit de décomposition du cytochrome C que l'on peut obtenir par traitement avec HCl concentré. Ces résultats apparaissent dans la figure 1. Nous voyons ainsi qu'il existe des différences spécifiques entre les actions des différents radicaux organiques et des atomes H, quoiqu'ils réagissent tous comme des réducteurs.

V. Dans un travail avec A. J. Swallow ([4 c]), nous avons brièvement rapporté nos expériences avec le coenzyme 1 (DPN^+) comme second substrat. Ces résultats complètent d'une certaine façon ce schéma. Les réactifs conduisant à des radicaux qui réduisent « normalement » le bleu de méthylène et le cytochrome C, ne produisent aucun effet réducteur dans le cas du coenzyme 1. Les atomes H produits selon la réaction (3) sont également sans effet. Seuls les radicaux dérivés de l'éthanol par exemple qui, dans le cas du bleu de méthylène (voir G_{ox}, tableau I)

et du cytochrome C, produisent des effets supérieurs aux effets « normaux » agissent en réducteurs dans le cas du DPN . Le produit, quoique un authentique produit de réduction, était complètement inactif (*) au point de vue enzymatique tout en

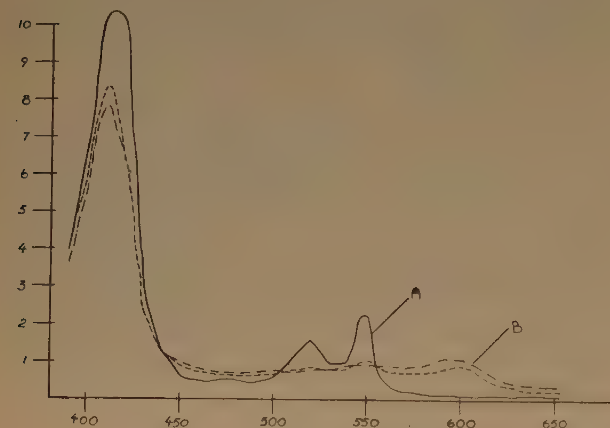


Fig. 1. — Spectre d'absorption des produits de réduction obtenus par irradiation de solutions de cytochrome C. — *Courbe A* : produit en présence de benzoate. *Courbe B* : produit en présence d'éthanol. La troisième courbe a été obtenue en présence de H_2.

restant très proche du produit enzymatique. Le tableau II résume ces résultats.

TABLEAU II

Système	Composé à partir duquel se forme le radical		
	benzoate (succinate)	H_2	éthanol (méthanol, *n*-butanol)
Bleu de méthylène	réduction	réduction	réduction
Cytochrome C ...	réduction (produit normal)	réduction (produit anormal)	réduction (produit anormal)
DPN^+ ou nicotinamide N-substituée	pas de réduction	pas de réduction	réduction (produit anormal)

On voit que dans les systèmes irradiés décrits ci-dessus, des réductions peuvent avoir effectivement lieu. L'irradiation de ces systèmes permet également d'étudier les réactions des radicaux libres organiques, très difficiles à produire autrement.

Les résultats montrent que les radicaux sont des agents réducteurs remarquables pour les substrats étudiés ; ils posent d'importants problèmes — auxquels nous ne pourrons pas encore apporter de réponse — quant aux mécanismes intimes et aux rôles joués par les états intermédiaires semi-quinonoïdes. Nous signalerons seulement le rapport entre ces réactions de radicaux libres et les réactions enzymatiques, rapport qui a été discuté par exemple par MACKINNON et WATERS ([11]). Nos résultats montrent que dans le cas du coenzyme 1, le processus enzymatique ne s'effectue pas selon un mécanisme par radicaux libres, conclusion que d'autres auteurs avaient déjà formulée sur la base d'autres expériences ([12]). Nous avons, à cause de ces résultats, étudié à nouveau ce phénomène de façon plus détaillée.

VI. Le mécanisme de la réduction du DPN^+ a un grand intérêt biochimique et a donné lieu récemment à de nombreuses recherches ([13]). Pour faciliter notre travail, nous avons eu recours aux nicotinamides N substituées. Ces substances ont été employées comme modèles par KARRER et ses collaborateurs ([14]) dans leurs études sur la chimie du coenzyme 1, puisque, lorsqu'on les réduit, elles se comportent de la même façon que le DPN^+, dont elles représentent le groupe actif.

Nous avons pu maintenant isoler les produits résultants des divers processus de réduction. Les corps utilisés étaient les chlorures ou les iodures des N-méthyl ou N-propyl nicotinamides ([1]). Les dérivés N-propylés sont quelque peu plus faciles à manipuler.

Tout d'abord, on a isolé à l'état cristallin le composé produit par réduction à l'aide d'hydrosulfite (dont on connaît l'identité avec le produit de la

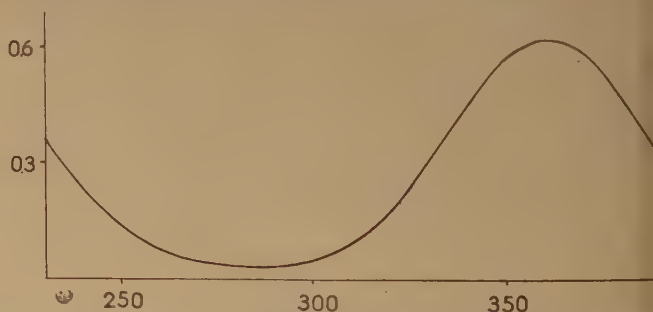
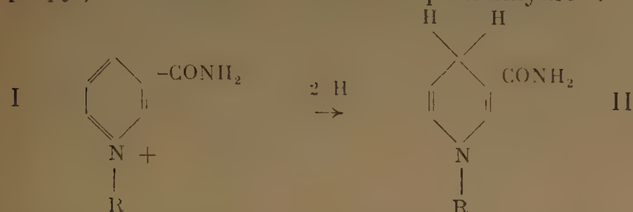


Fig. 2. — Spectre d'absorption du produit purifié et cristallisé ob[tenu par] réduction par l'hydrosulfite de l'iodure de N-propyl-nicotinamide[, solution] aqueuse, pH environ 10.

réduction enzymatique du DPN^+). La figure 2 représente son spectre d'absorption. Ce produit est doué d'une importante fluorescence ; il fond

(*) A la suite du travail de E. S. G. BARRON, P. JOHNSON et A. COBURE, *Radiation Res.*, 1954, **1**, 410, on a, à nouveau, vérifié et confirmé ce point ([16], [17]).

à 86° C. Son analyse élémentaire correspond exactement à celle calculée pour une dérivé bi-hydrogéné. Si l'on admet la représentation de Colowick, ce produit correspond au dérivé II (R étant le radical propyl), c'est-à-dire à l'isomère para-dihydro :



Lorsqu'on le traite par un acide, le maximum à 360 mμ disparaît et il apparaît un maximum à 290 mμ. Quand on irradie I en présence d'éthanol, on obtient le spectre de la figure 3. Le produit (III) présente une légère fluorescence. Son point de fusion est de 96-103° C ; il est plus labile que II, se décomposant rapidement à l'air. Son analyse élémentaire correspond à celle d'un dérivé dihydroisomère de II. Après traitement par un acide, son spectre est analogue à celui obtenu dans le cas de II, avec un maximum à 290 mμ. Il n'est pas impossible que ce corps soit un isomère ortho (ou un mélange des deux isomères ortho possibles, si la représentation de Colowick est valable pour le corps II). Karrer [14] a déjà isolé en faible quantité un troisième isomère qui demeure inchangé après traitement aux acides.

D'après le résultat intéressant de Conn selon lequel la réduction du DPN^+ par l'hydrure de bore produit un composé qui ne peut être reoxydé, par voie enzymatique, que dans la proportion de 50 %, nous avons réduit l'iodure de N-propyl-nicotinamide par l'hydroborure de sodium. D'après son spectre, le produit consiste en un mélange de II et de III. Une fois isolé, on peut le dédoubler en deux composés dont l'un donne un spectre identique à celui de II et l'autre un spectre identique à celui de III.

En ce qui concerne les mécanismes mis en jeu, II est produit par l'hydrosulfite qui, comme l'enzyme, agit apparemment selon un mécanisme d'addition ionique sans radicaux libres intermédiaires [13, 16]. III est produit par irradiation selon un mécanisme radicalaire. L'hydroborure de sodium, qui agit vraisemblablement par un transfert d'ion H^+, conduit à un mélange des deux. Nous espérons publier prochainement le détail complet du travail expérimental [17].

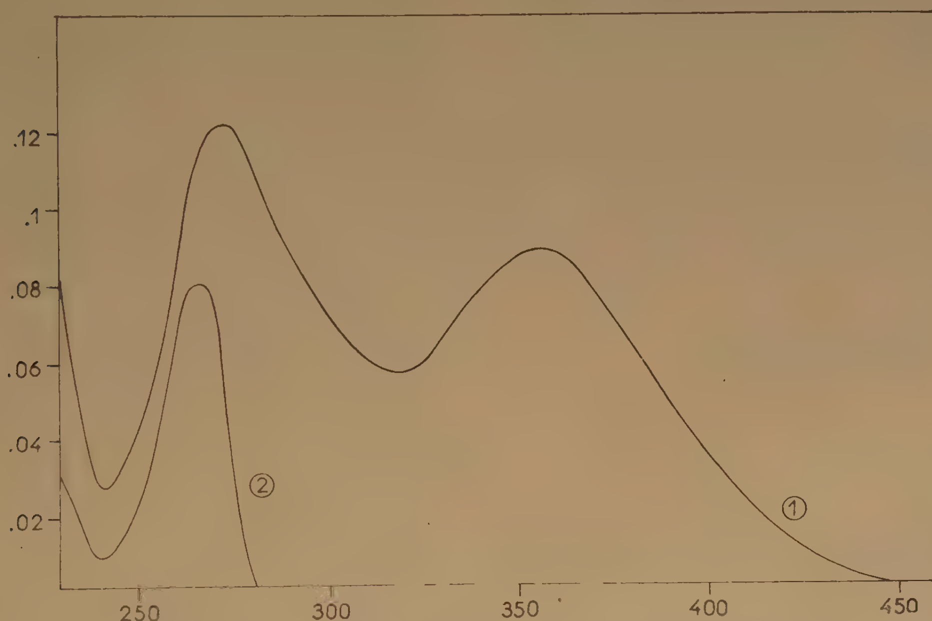


Fig. 3. — Spectre d'absorption du produit obtenu par irradiation, en présence d'éthanol, de chlorure de N-méthyl-nicotinamide. — *Courbe* 1 : spectre après irradiation. *Courbe* 2 : spectre de la même solution avant irradiation.

VII. Il semble utile d'attirer l'attention une fois de plus sur la signification possible de ces observations en radiobiologie. Le coenzyme 1 est constamment lié,

dans les systèmes biologiques organisés, avec son substrat normal qui peut être un alcool. Quand le processus enzymatique se déroule normalement, la réaction produit le composé réduit sous sa forme isomérique normale et les réactions d'oxydo-réduction réversibles se répètent continuellement. Lors d'une irradiation, le substrat, qui constitue le voisinage habituel du coenzyme, réagit selon le mécanisme radicalaire décrit plus haut et peut transformer le coenzyme en une forme inactive au point de vue enzymatique. Comme on l'a montré plus haut, ce processus peut se produire de façon sélective sur le coenzyme quoique sa concentration soit de 10^{-5} fois inférieure à celle d'une molécule organique présente, cette dernière agissant comme agent de protection vis-à-vis des réactions d'oxydation radiochimiques habituelles. Cette situation remarquable est atteinte tout spécialement dans le cas de telles réactions de réduction. Grâce à des procédés si sélectifs, des composés essentiels au point de vue biologique, comme le coenzyme 1, peuvent être inactivés de préférence à d'autres, malgré leur faible concentration, même s'ils sont bien protégés, selon la façon habituellement admise.

Je désire remercier ici M. M. J. Day et le Docteur A. J. Swallow pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et M. G. Stiassny pour son aide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Haïssinsky M. — *Faraday Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 133 et discussion suivante.
(2) Stein G. — *Ibid.*, p. 227.
(3) Rigg T., Stein G. et Weiss J. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1952, **211**, 375.
(4) *a*) Day M. J. et Stein G. — *Nature*, 1950, **166**, 146 ; *Nucleonics*, 1951, **8**, 11, 34. *b*) Swallow A. J. — *Biochem. J.*, 1953, **54**, 253. *c*) Stein G. et Swallow A. J. — *Nature*, 1954, **173**, 937.
(5) Weiss J. — *Nature*, 1944, **153**, 748.
(6) Stein G. et Weiss J. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 3256.
(7) Day M. J. et Stein G. — Résultats non publiés.
(8) Day M. J. — *Faraday Soc. Disc.*, 1952, **12**, 280.
(9) Stein G. et Weiss J. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 3245.
(10) Mee L. A. K. et Stein G. — En cours de publication.
(11) Machinnon D. J. et Waters W. A. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 323.
(12) Voir *Mechanism of Enzyme Action*, John Hopkins Press, Baltimore, 1954, Westheimer F. H., p. 321, ff et discussion par Colowick.
(13) Voir références dans 12, passim.
(14) e.g. Karrer et coll. — *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 811.
(15) Mathews M. D. et Conn E. E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5428.
(16) Swallow A. J. — Publication prochaine.
(17) Stein G., Stiassny G. et Swallow A. J. — Publication prochaine.

DISCUSSION

M. Swallow. — Il n'est pas nécessaire d'introduire un nouveau radical libre pour expliquer l'augmentation de la réduction du bleu de méthylène en présence d'oxygène. Le radical HO_2 qui se forme en présence d'oxygène est un acide de pk = 2 (Evans, Wush et Uri, *Quart. Rev.*, 1952, **6**, 186) de sorte qu'en solution neutre, le radical réducteur O_2^- prédomine. Il se pourrait que le radical O_2^- soit un meilleur agent réducteur que l'atome d'hydrogène du fait que sa charge négative peut augmenter l'interaction avec les molécules de bleu de méthylène positivement chargées. En présence d'oxygène, la réaction de recombinaison est $H + OH \rightarrow H_2O$,on peut alors attribuer l'augmentation moins importante de l'oxydation observée aux radicaux OH. Les rendements élevés obtenus en présence d'éthanol etc... pourraient être expliqués à l'aide de la théorie de l'électron lent de Weiss, mais nous ne devons pas oublier que les radicaux CH_3CHOH contribuent de manière importante à la réduction. Les expériences de Mackinson et Water avec le réactif de Fenton ont montré que ces radicaux sont des agents réducteurs (*J. Chem. Soc.*, 1953, 323).

Enfin, il faut insister sur le fait que l'addition de substances organiques donne une signification biologique au travail. Dans de tels systèmes nous constatons des rendements plusieurs fois plus élevés que les rendements obtenus pour la destruction de la plupart des enzymes par des mécanismes d'oxydation.

L'oxygène inhibe la réduction en présence de substances organiques, mais cela ne prouve pas que la réduction n'est pas importante, dans les systèmes biologiques. En effet on ne sait pas s'il existe à l'intérieur des cellules de l'oxygène à l'état libre ou non.

M. Daniels. — Il y a quelques années nous avons examiné le mécanisme de décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse, et comme ce travail est un complément et en quelque sorte une extension de celui de Day et Stein, je pense qu'il serait intéressant que j'en fasse maintenant un court exposé.

Les conditions expérimentales étaient semblables à celles de Day et Stein, toutes les irradiations étaient effectuées en absence d'oxygène. Les concentrations de bleu de méthylène étaient 10^{-4} M et le pH de 5 à 6. Des solutés additionnels étaient introduits à une concentration de 10^{-1} M. Les résultats sont résumés dans le tableau ($G_{Fe^{2+}} = 15{,}5$).

En premier lieu, il fait admettre dans les systèmes comprenant deux composants, les quatre réactions compétitives suivantes :

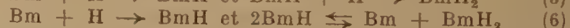

$$\text{Bm} + \text{H} \rightarrow \text{BmH} \qquad (1)$$

$$\text{Bm} + \text{OH} \rightarrow \text{Produits d'oxydation} \qquad (2)$$

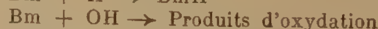
$$\text{A} + \text{H} \rightarrow \text{A}^* \qquad (3)$$

$$\text{A} + \text{OH} \rightarrow \text{A}^* \qquad (4)$$

où A est le deuxième composant et Bm le bleu de méthylène. Il est évidemment difficile de débrouiller complètement ces différentes réactions, et même dans le cas, beaucoup plus simple, du bleu de méthylène seul, la situation n'est pas claire du fait que pour la réduction complète, il existe deux possibilités :


$$\text{Bm} + \text{H} \rightarrow \text{BmH} \text{ et } \text{BmH} + \text{H} \rightarrow \text{BmH}_2 \qquad (5)$$

$$\text{Bm} + \text{H} \rightarrow \text{BmH} \text{ et } 2\text{BmH} \leftrightarrows \text{Bm} + \text{BmH}_2 \qquad (6)$$

Cependant en faisant plusieurs simplifications et des hypothèses raisonnables, il apparaît que nous pouvons rendre compte quantitativement du mécanisme. L'hypothèse fondamentale dans tous les cas est que la réaction (1) est efficace à 100 % et que le faible rendement en BmH_2 est dû à la réaction (7). Pour des solutions contenant uniquement du bleu de méthylène on aura le schéma suivant :

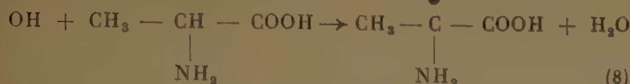

$$\text{Bm} + \text{H} \rightarrow \text{BmH}$$

$$\text{Bm} + \text{OH} \rightarrow \text{Produits d'oxydation} \qquad (7)$$

$$\text{BmH} + \text{OH} \rightarrow \text{Bm} + \text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{BmH} \leftrightarrows \text{Bm} + \text{BmH}_2$$

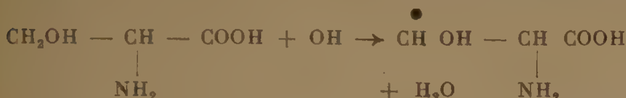
C'est sur la base du travail de MICHAELIS que nous avons été amenés à choisir la réaction (6) plutôt que la réaction (5). Ce schéma peut rendre compte des résultats expérimentaux, si nous supposons que 2 équivalents oxydants sont nécessaires pour l'oxydation complète du bleu de méthylène, par analogie avec les 2 équivalents réducteurs nécessaires pour la formation du leucodérivé du bleu de méthylène.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus diffèrent de façon significative de ceux obtenus par DAY et STEIN. L'effet principal de l'addition d'alanine au système paraît être l'élimination de la réaction (7) au profit de la réaction.

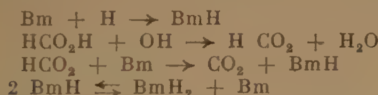


Si l'on suppose que $G_R = 3{,}6$, on constate que le rendement en BmH_2 est voisin du maximum obtenu dans le cas de la réduction par les atomes H uniquement (c'est-à-dire $G_R/2$).

On suppose que des réactions semblables ont lieu en présence de sérine, mais dans ce cas il semble que 50 % des radicaux obtenus à partir de la sérine par une réaction analogue à la réaction (8) peuvent par la suite réduire le bleu de méthylène. Nous supposons que ces radicaux proviennent de l'attaque du groupe alcool primaire (cf. SWALLOW et JASON, article sous presse) :



En vue de confirmer ce type de réaction, nous avons utilisé le glycérol comme soluté, et nous avons constaté une augmentation du rendement. La valeur trouvée était voisine de G_R, ce résultat a été attribué au fait que l'attaque du glycérol en quelque endroit qu'elle se fasse, conduit à la réduction du bleu de méthylène, dans ces conditions. La même situation se retrouve dans le cas du formiate de sodium. Les réactions sont alors les suivantes :



Les résultats relatifs à ceux deux derniers systèmes sont voisins de ceux obtenus par DAY et STEIN pour l'éthanol. Ils trouvaient pour la réduction $G_{Red.} = 3{,}9$ ($G_{Fe^{2+}} = 15{,}5$).

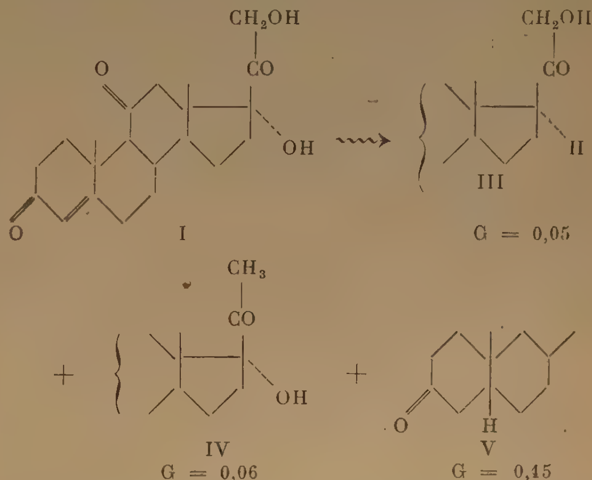
Considérons enfin le système comprenant du bleu de méthylène et du benzoate de sodium. La valeur trouvée pour ce système est supérieure aux valeurs trouvées pour les autres systèmes et ne peut être expliquée par un mécanisme radicalaire simple. Nous avons été amenés à suggérer l'intervention du mécanisme d'excitation de WEISS. Etant donné, le grand excès de benzoate, on pourrait penser que ce benzoate est excité et que la réduction du bleu de méthylène résulte d'un transfert d'énergie par l'ion benzoate excité.

Système	$G_{red.}$	G_{oxyd}
Bleu de méthylène (Bm)...........	0,7	0,7
Bm + alanine ...	1,7	0,8
Bm + sérine	2,5	0,3
Bm + glycérol....	3,5	
Bm + formiate...	3,5	
Bm + benzoate ..	7,4	

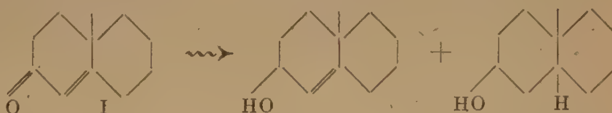
M. Haïssinsky. — Dans une communication j'ai suggéré que le stade primaire de l'action des radiations sur le bleu de méthylène en *l'absence d'oxygène* est une oxydation irréversible avec formation de radicaux organiques réducteurs. Il me semble que l'action de H_2 et les résultats que le Docteur DANIELS vient d'indiquer sont en faveur de cette hypothèse. Mais sa vérification définitive demanderait à établir la nature des modifications que le colorant subit juste au début de l'irradiation. De telles expériences ont-elles été faites, ou sont-elles facilement réalisables ?

D'autre part, la forte compétition de CO_2 pour les radicaux libres est plutôt surprenante. D'après les expériences de GARRISON et ROLLEFSON (Discus. : *Far. Soc. Leeds*), CO_2 est très difficilement réductible par les rayons α la valeur de G étant 10^{-3} à 10^{-5}. Il est vrai qu'avec LEFORT nous avons montré, il y a déjà quelques années, que les réductions par les rayons α sont en général plus difficiles que par les rayons X ou γ. Mais il est néanmoins étonnant que même avec ces rayons, CO_2 soit un fort compétiteur. Il serait intéressant de voir le comportement de ce composé en présence de rayons γ.

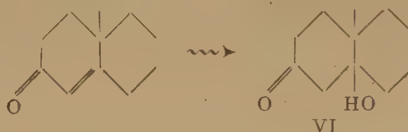
M. Coleby. — Je voudrais attirer l'attention sur un travail fait par MM. ALLINSON, WEISS et moi-même et dans lequel des processus de réduction étaient très nets. L'irradiation de solution aqueuses de cortisone (I) et de désoxycorticosterone (II) effectuées en absence d'oxygène donnait lieu aux dehydroxydations et hydrogénations suivantes :



Des produits analogues à (IV) et (V) étaient obtenus également à partir de (II). Dans le cas de solutions de cortisone, nous avons la preuve que le processus suivant de réduction a lieu également.



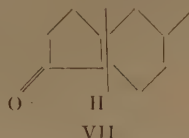
Nous n'avons isolé qu'un composé qui donne la preuve de l'attaque par des radicaux OH :



Mais la preuve que nous avons de la structure indiquée pour (VI) n'est pas entièrement concluante.

L'attaque de la chaîne latérale de la molécule de cortisone est insignifiante, c'est ce qu'indiquent quantitativement les rendements des composés (III) et (IV).

La partie la plus sensible de la molécule est cependant le groupe non saturé α—β du cycle A. Une petite quantité de cortisone seulement disparaît par attaque de cette région, les produits isolés en rendent compte. On pense qu'un des produits les plus importants possède la structure (VII). :



VII

et la formation de cette structure utiliserait probablement des radicaux OH.

La rupture complète du cycle A, aboutissant à des acides carboxyliques, paraît avoir lieu, en particulier au cours d'irradiations en présence d'oxygène.

Les processus de réduction indiqués ci-dessus diffèrent des réactions principalement oxydantes précédemment observées dans des solutions de stéroïdes irradiées.

M. Alexander. — Une confusion inutile est introduite en radiochimie, à la suite de mauvaises expériences. M. Stein pourrait-il nous dire, pourquoi à son avis, Daniels obtient des résultats exactement opposés à ceux qu'il a exposés lui-même, sur l'influence de l'oxygène sur la décoloration du bleu de méthylène ? C'est Gallico qui le premier a publié des résultats sur la décoloration du bleu de méthylène en présence de certaines substances par action de rayonnements ionisants. Stein pourrait-il nous dire si ses résultats sont comparables à ceux de Gallico.

Enfin, Barron a étudié la réduction du cytochrome *c* en présence d'alcool et a publié des résultats différents de ceux de Stein. M. Stein peut-il expliquer ce désaccord ?

M. Dale. — Le leuco-dérivé du bleu de méthylène est une substance très toxique en dépit de sa faible solubilité. Il peut interférer dans les systèmes mentionnés par suite d'une adsorption. Ce phénomène compliquerait les interprétations, s'il intervient effectivement.

M. Philpot. — J'ai été très intéressé en apprenant que l'éthanol peut remplacer les radicaux primaires par un radical fortement réducteur. Certaines expériences de Meade sur l'amorçage par les rayons X de l'autoxydation du linoléate de méthyle, ont été effectuées dans des solutions diluées d'éthanol dans l'eau. On pourrait penser que le radical dérivé de l'éthanol peut amorcer une autoxydation en arrachant un atome d'hydrogène au linoléate de méthyle ; on pourrait considérer ceci comme un processus d'oxydation. Ai-je tort ou raison ?

M. Scholes. — Etant donné que l'éthanol a été utilisé dans les expériences exposées par le Docteur Stein, comme substrat, je voudrais faire une remarque : il semble qu'il y ait peu de doute sur le rôle joué dans ces deux systèmes par le radical organique CH_3CHOH.

Cette remarque provient d'un travail récent de MM. Jayson, Weiss et moi-même sur l'action des rayons X (200 kV) sur des solutions aqueuses d'éthanol. Quand les irradiations sont effectuées en absence complète d'oxygène moléculaire il se forme du 2, 3 butane diol (CH_3—CH OH —CH OH CH_3 et on ne peut interpréter ce fait que si l'on suppose que l'éthanol est deshydrogéné de la façon suivante :


$$CH_3\ CH_2\ OH + OH \rightarrow CH_3\ CH\ OH + H_2O$$

M. Swallow. — Selon les conclusions de Barron, Johnson et Coburn (*Rad. Res.* 1954, **1**, 410), la moitié du produit d'irradiation du coenzyme I est identique au produit ordinaire de la réduction enzymatique ; l'autre moitié est un nouveau produit. D'autre part, nous avons la preuve formelle à partir d'expériences sur la desydrogénase lactique et des mesures de fluorescence, que le produit est entièrement nouveau. Nous avons refait les expériences de Barron et coll. et avons trouvé que l'interprétation de leurs résultats se trouve en accord avec notre point de vue. On pourra trouver des détails plus complets dans Swallow, *Biochem. J.* (sous presse). Actuellement il n'y a plus aucun doute dans le fait que le produit d'irradiation est un produit entièrement nouveau et que le produit ordinaire de la réduction enzymatique est totalement absent.

M. Stein — Les résultats exposés par M. Daniels sont une extension bienvenue des résultats que nous avons obtenus et ils indiquent à nouveau que des agents organiques différents possèdent des différences spécifiques dans leurs actions réductrice et oxydante relatives vis-à-vis du bleu de méthylène. La valeur qu'il a trouvée pour le benzène est plus grande que celle que nous avons obtenue pour le benzoate même si l'on tient compte du fait que nos valeurs (tableau I) ont été calculées avec $G_{Fe^{+++}} = 20$ et doivent par conséquent être multipliées par le facteur 20/15,6.

La remarque de M. Scholes sur la formation de radicaux CH_3CHOH et sur une dimérisation en composé butylique est une confirmation utile de nos vues. Je suis d'accord avec les remarques de M. Swallow concernant l'intérêt biologique de ces systèmes. Il me semble qu'un grand nombre d'effets biologiques importants des rayonnements sont dus principalement aux processus de réduction, soit par l'intermédiaire de captures électroniques spécifiques dans des structures biologiques organisées se comportant comme des semi-conducteurs (cf. *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 227 ; *J. Chim. Phys.*, 1954), soit par des mécanismes tels que ceux que nous discutons. Il est improbable que de l'oxygène moléculaire à l'état libre soit présent dans les milieux biologiques. Un travail récent de Laser indique aussi qu'un grand nombre d'effets observés dans les systèmes biologiques, et attribués à l'oxygène, pourraient être des post-effets.

DISCUSSION GÉNÉRALE

Après la fin de la discussion de la communication de M. Stein le Professeur Medvedev (Moscou) expose quelques résultats récents obtenus en U.R.S.S. sur l'oxydation des solutions de sels ferreux.

M. Medvedev. — En rapport avec les exposés de Lefort, Dainton et Miller etc..., consacrés à différentes questions de la radiolyse de l'eau et oxydations radiochimiques, je désirerais communiquer des résultats de quelques travaux réalisés dans ce domaine en U.R.S.S. En relation directe avec ces exposés et la discussion qui a suivi, se trouve le travail de M. A. Proscournine et de ses collaborateurs sur l'oxydation sous l'effet des rayons γ des ions ferreux en solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique. Le caractère particulier de ces recherches consiste en ce qu'elles ont été exécutées dans un domaine de concentrations plus vaste en sulfate ferreux et en H_2SO_4 que celui des recherches précédentes généralement limitées aux conditions de dosimétrie chimique (H_2SO_4 0,8 N. Fe^{++} 10^{-3} M).Le travail a porté sur des solutions aqueuses de sel de Mohr de concentration intiale 10^{-3} à 1,8. 10^{-2} M ; la teneur en H_2SO_4 a varié entre 0,5 et 5,0 N. La source de rayons γ était de 40 curies de ^{60}CO. L'intensité moyenne de l'ordre de 30 *r*/sec. par gramme de solution irradiée.

On a pris pour le rendement habituel du fer G = 15,6. Le rendement de la réaction d'oxydation des ions Fe^{++} a été déterminé d'après la pente de la tangente en un point donné à la

courbe représentant la variation de la concentration en Fe^{++} en fonction de la quantité d'énergie absorbée. En irradiant des solutions de Fe^{++} 10^{-2} M dans H_2SO_4 4 N, on a trouvé que dans la première minute, la pente de la tangente correspond à G = 63. Ensuite le rendement tombe brusquement jusqu'à des valeurs beaucoup plus basses, ce qui s'explique par une rapide consommation de l'oxygène par suite de son interaction avec les produits de radiolyse de l'eau :



$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$

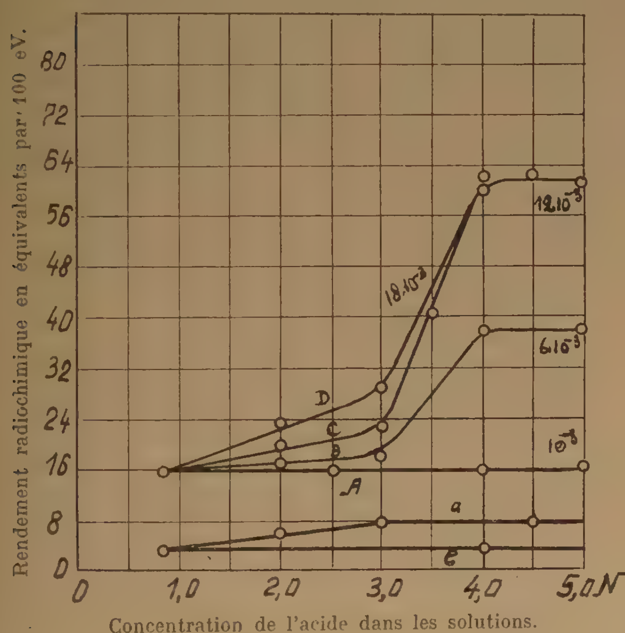
HO_2 ainsi formé participe à l'oxydation de Fe^{++} :



$$3\ Fe^{++} + HO_2 + 3\ H^+ \rightarrow 3\ Fe^{+++} + H_2O_2$$

En augmentant la pression de O_2 (jusqu'à 5 atmosphères), l'incurvation de la courbe est éliminée et la variation du degré d'oxydation avec le temps prend un caractère linéaire pour des durées assez longues ; le rendement atteint alors la valeur limite de G = 63. Une augmentation ultérieure de (H_2SO_4) (plus grand que 4 N) ne fait pas augmenter ce rendement.

Si l'on applique le schéma de Krenz et Dewhurst (4 équivalents par 100 eV, pour oxyder 63 équivalents par 100 eV), 15 à 16 mol. d'eau doivent participer au processus, ce qui correspond à une dépense d'énergie par OH et H de 6 eV environ. La figure 1 représente la variation de $G_{Fe}{}^{+++}$, pour différentes concentrations initiales de Fe^{++}, en fonction de la concentration en H_2SO_4. En irradiant des solutions de sulfate ferreux dans une atmosphère d'oxygène le rendement varie selon les courbes A, B, C et D.



Concentration de l'acide dans les solutions.

Fig. 1.

Courbes *a* et *b* réaction sous vide ;
Courbes A, B, C et D : réaction en présence d'air avec les concentrations en Fe^{++} indiqués sur la figure.

L'augmentation de la concentration initiale du fer provoque une augmentation de la pente de la courbe et la valeur limite du rendement est plus rapidement atteinte. La variation du rendement en fonction de la concentration de l'acide montre que les ions H^+ participent au processus d'oxydation, étant donné que la substitution de H_2SO_4 par ClH ou PO_4H_3 ne modifie pas cette variation. Pour des concentrations voisines de 10^{-3} (au moins) en sel de Mohr, le rendement de la réaction s'approche d'une valeur limite indépendante de la concentration de H_2SO_4 (courbe A, fig. 1). Cette grandeur est égale à 16 équivalents par 100 eV, en accord avec la valeur dosimétrique adoptée dans ce travail. La courbe D représente la limite de l'augmentation du rendement en fonction de la concentration intiale de Fe^{++} pour chaque valeur de la concentration en H_2SO_4. Toutes les courbes présentent un point d'inflexion qui correspond à H_2SO_4 3 N. Ceci veut dire que le processus d'oxydation se produit selon deux mécanismes qui se distinguent par différentes utilisations de l'énergie reçue dont l'importance relative dépend de la concentration de l'acide sulfurique. Lorsqu'on irradie en l'absence de O_2, la variation de G avec la concentration de H_2SO_4 est considérablement plus faible. Comme on le voit d'après les courbes *a* et *b* de la figure 1, correspondant à des concentrations initiales de SO_4Fe de $1{,}8.10^{-3}$M le rendement atteint la valeur maximum de 7,5 équivalents pour 100 eV pour H_2SO_4 3N. Il est évident que l'oxydation des ions ferreux par les produits de la radiolyse de l'eau en l'absence d'O_2 se produit seulement par l'intermédiaire du radical OH avec la participation des ions H^+:



$$Fe^{++} + OH + H^+ \rightarrow Fe^{+++} + H_2O$$

Il est connu également que pour former des ions moléculaires de l'eau : H_2O^+, il faut dépenser environ la moitié de l'énergie absorbée, l'autre moitié étant utilisée pour l'excitation des molécules d'eau. Etant donné cette répartition de l'énergie, le rendement maximum possible en radicaux libres formés par ionisation constitue 3,6 paires par 100 eV, c'est-à-dire beaucoup moins que le rendement observé. L'oxydation des ions Fe^{++} en présence de O_2 ne peut pas non plus s'expliquer uniquement par la participation des radicaux libres H et OH produits dans les actes d'ionisation. Pour expliquer les résultats obtenus on doit *admettre la participation de molécules d'eau excitées*. Dans ce cas l'oxydation en présence d'oxygène pour des teneurs en H_2SO_4 supérieures à 3N peut être représentée par l'équation générale suivante :



$$4\ Fe^{++} + O_2 + 4\ H^+ + H_2O^* \rightarrow 4\ Fe^{+++} + 3\ H_2O$$

On peut alors supposer que la participation des molécules excitées n'est pas limitée au transfert de la partie de l'énergie reçue sous forme d'énergie d'activation mais qu'il est possible que les molécules H_2O^* se dissocient, ce qui est plus avantageux au point de vue de l'utilisation de l'énergie :



$$H_2O^* \rightarrow H + OH$$

Cette réaction demande environ 5 eV ce qui rend possible la formation de 20 radicaux OH (et autant d'atomes H) par 100 eV.

Dans la figure 2, on montre la variation de $G_{Fe}{}^{+++}$ en fonction de la concentration initiale de sulfate ferreux, pour différentes concentrations d'acide sulfurique. On distingue deux régions A O B et B O C, caractérisées par différentes utilisations de l'énergie.

La première est déterminée par l'acte primaire d'ionisation accompagnée de la formation de OH et H à une certaine distance les uns des autres.

Dans B O C, par suite de la concentration plus grande de H^+ on a des conditions favorables pour la réaction indiquée plus haut : oxydation de Fe^{++} par O_2 avec participation de molécules d'eau excitées. Il est certain que même dans la région A O B il y a des molécules d'eau excitées mais là l'énergie est surtout dissipée inutilement sous forme thermique.

Dans la région B O C il continue à se former des ions moléculaires, c'est-à-dire que la moitié de l'énergie est dépensée pour

ce mécanisme. Cependant le processus de transformation de l'ion H_2O^+ qui s'écrit habituellement :



$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH,$$

est probablement accompagné de formation de molécules d'eau excitées ; c'est pourquoi on doit l'écrire :



$$H_2O^+ + 2\,H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH + H_2O^*$$

En outre les électrons arrachés à la molécule lors de l'ionisation, emportent avec eux une énergie considérable dont une partie est capable d'ioniser et d'exciter les molécules d'eau.

Des molécules se forment également sous forme excitée lors de la neutralisation de H^+ par les électrons lents ; dans ce cas la somme de l'énergie de neutralisation de H_3O^+ et de l'énergie propre de l'électron se transforme en énergie d'excitation de l'eau.

Pour le moment il est difficile de déterminer quantitativement la part qui revient à chacun des modes de transfert d'énergie indiqués mais les résultats obtenus dans ce travail permettent de conclure que la valeur de l'énergie d'excitation est la fraction la plus faible de l'énergie par laquelle les molécules d'eau sont capables de participer à l'oxydation du fer bivalent.

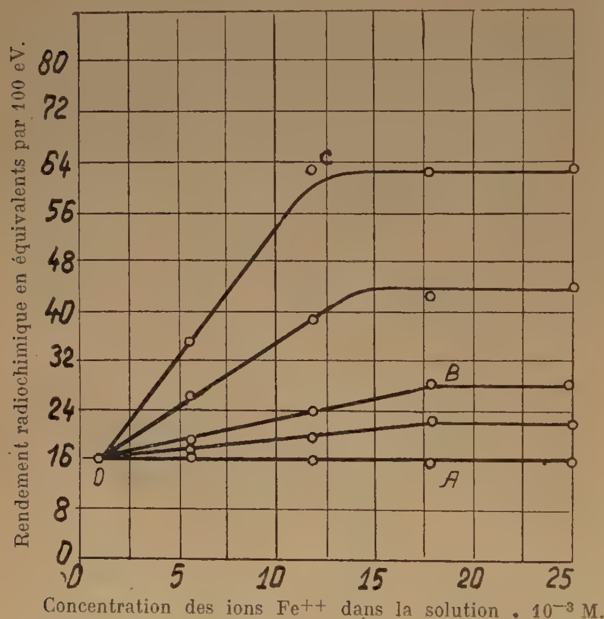


Fig. 2.

Les 5 courbes correspondent à des concentrations différentes de SO_4H_2.

Cependant il peut en être tout à fait autrement pour le cas de solutions plus concentrées en acide sulfurique, comme celles étudiées par M. Proscournine.

Quant aux *molécules d'eau excitées*, nous avons déjà suggéré dans un article publié en 1952 (*Procedings of the Royal Society*, 1952, A.**211**, 325), que les molécules d'eau excitées peuvent conduire à la formation de radicaux selon le schéma :



$$H_2O^* \rightarrow H + OH$$

Plus récemment (Congrès international de Chimie, Stockholm, 1953, *Ann. of Physic. Chem.*, 1953), nous avons suggéré que le processus élémentaire responsable du « rendement moléculaire » *peut* être dû à l'interaction de deux molécules d'eau excitées :



$$H_2O^* + H_2O^* \rightarrow H_2 + H_2O_2$$

Cependant, si on rend les molécules d'eau excitées responsables du rendement moléculaire, un processus du type :



$$H_2O^* + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$$

ne permettrait pas d'expliquer les variations de ce rendement moléculaire avec la nature du rayonnement. On sait, d'après la variation relativement petite de W en fonction de la nature du rayonnement, que la proportion d'énergie absorbée sous forme d'énergie d'excitation ne varie pas beaucoup avec la nature du rayonnement ; c'est pourquoi, il pourrait être nécessaire de supposer l'interaction de deux molécules d'eau excitées, si l'on suppose ce type de mécanisme. En principe cette hypothèse ne soulève pas d'objection, puisque la concentration des molécules excitées dans les amas les plus denses produits par le rayonnement peut être suffisamment élevée pour permettre un tel processus.

M. Miller. — Je voudrais tout d'abord dire avec quel plaisir j'ai pris connaissance du travail que vient de nous exposer le Professeur Medvedev. J'attends avec impatience la possibilité de confirmer, dans le proche avenir, la majorité des conclusions du travail de M. Proscournine. Mes collègues et moi, avons également trouvé que le rendement ferrique des solutions de concentrations 1mM en ions ferreux soumises au rayonnement γ du ^{60}CO reste indépendant de la concentration de l'acide sulfurique entre 0,1 et 5 N, mais nous n'avons pas étudié le cas de solutions plus concentrées en ions ferreux pour des concentrations en acide sulfurique supérieures à 1 N.

Les rendements ferriques en absence d'oxygène, que nous a donnés le Professeur Medvedev me semblent malheureusement trop faibles, et je crains que M. Proscournine ne se soit trouvé en face de difficultés expérimentales semblables à celles rencontrées par Dewhurst sur ce sujet (*Trans. Faraday Society*, 1953).

Il est naturellement d'un grand intérêt pour moi de conclure que les molécules d'eau excitées puissent jouer un rôle aux plus fortes acidités, vu les remarques que j'ai formulées auparavant dans cette discussion. Il ne faut cependant pas oublier qu'une solution d'acide sulfurique 5 N est loin d'être un milieu aqueux, et que vraisemblablement, dans ce cas, la plupart des radicaux OH sont rapidement transformés en entités complexes contenant du soufre qui présentent des caractères tout à fait différents. Il ne me semble pas que l'action « directe » sur l'acide sulfurique, comme le Docteur Weiss l'avait suggéré, soit à retenir, étant donné l'indépendance du rendement par rapport à la concentration en acide pour des solutions ferreuses 1 mM.

M. Weiss. — En premier lieu je voudrais demander si on a envisagé un effet direct quelconque sur l'acide sulfurique. Nous n'avons pas travaillé à des concentrations supérieures à 1 mM. Cependant dans le cas de solutions *d'acide perchlorique* 1 *M*, l'acide perchlorique prend définitivement part à la réaction : il est ainsi réduit en *ions* chlorure et en même temps le rendement en ions ferriques augmente (Milling, Stein et Weiss, *Nature* 1953), l'irradiation de solution d'acide perchlorique millimolaire en absence d'ions ferreux ne donne *pas* d'ions chlorure et ne conduit qu'à la formation d'une petite quantité de chlorate.

M. Haïssinsky. — L'exposé du Professeur Medvedev est trop important pour qu'on puisse le discuter complètement sans réfléchir suffisamment sur les divers points. Je voudrais toutefois faire remarquer que, du point de vue qualitatif, l'augmentation du rendement d'oxydation de Fe^{2+} avec la concentration pourrait s'expliquer par des effets directs du rayonnement. Lefort avait trouvé que la courbe habituelle du rende

ment d'oxydation de KI en fonction de la concentration (augmentation initiale suivie d'un palier) présente une nouvelle montée aux concentrations supérieures à 0,2 M. Nous avons trouvé quelque chose d'analogue pour les transformations de l'acide arsénieux. De même, l'augmentation du rendement avec la concentration de l'acide pourrait provenir d'un effet direct sur l'ion SO_4^{2-} avec libération d'oxygène atomique, comme ceci a été observé par Weiss et Stein sur $HClO_4$ 1 ou 2 M. De tels effets ne sont pas spécifiques et dans le cas de HCl, ils conduiraient à la formation de Cl atomique.

Malheureusement ces effets directs n'ont pratiquement pas été étudiés et il est probable que leur cinétique ne soit pas plus simple que celle des effets radicalaires en solution diluée, et que des réactions secondaires qui en résulteraient pourraient conduire à des résultats inattendus. C'est ainsi que l'augmentation du rendement d'un facteur 8 à 9 par la présence d'oxygène me paraît le fait le plus frappant dans les expériences de Proskourine et attire une fois de plus l'attention sur le rôle particulier de ce gaz.

Je partage enfin la préférence du Professeur Medvedev pour une réaction $H_2O^* + H_2O$ au lieu de $H_2O^* + H_2O^*$, comme je l'avais exprimé hier dans ma remarque au sujet de la communication de M. Dainton.

M. Dainton. — Je voudrais faire trois remarques :

1. Le Docteur Hardwick a montré à Leeds en 1952 que le rendement d'oxydation en ions Fe^{+++} à partir de solutions aérées 100μ M en ions Fe^{++}, ne varie pas beaucoup avec la concentration en acide sulfurique, dans le domaine 0,62 — 4 M ; ce qui confirme les résultats de M. Proscournine.

2. Le seul autre système dans lequel on a été conduit à admettre des valeurs de G_H et G_{OH} aussi élevées est celui de la radiolyse de solutions diluées d'eau oxygénée. Il apparaît maintenant qu'il n'est plus nécessaire de faire intervenir les molécules d'eau excitées pour tenir compte de ces résultats puisque les valeurs de $G\,H + GOH = 26$ reposaient (*a*) sur G Fe (III) = 20 et (*b*) sur un rendement quantique de 1,8 radicaux OH pour la dissociation de l'eau oxygénée, valeur que l'on pourrait maintenant ramener à 0,94 ± 0,3 suivant les résultats des travaux du Professeur Taube.

3. Il est très facile de voir comment, dans un système à trois solutés dont l'un est l'oxygène, il est uniquement nécessaire que les radicaux initiaux proviennent d'un soluté ($A \rightarrow A^\cdot$) qui puisse réagir avec l'oxygène pour former A O_2 et que ces radicaux réagissent avec A pour redonner A et forment un produit Pr qui puisse oxyder le troisième composé B. Par exemple, soit l'eau comme solvant, soit A = RH ou bien H_2SO_4 pour reprendre l'exemple du professeur Medvedev, soit B = Fe^{++}; quand les concentrations $A^\cdot$ et O_2 sont grandes par rapport à Fe^{++} de sorte que Fe^{++} n'entre pas effectivement en compétition avec A pour les radicaux OH, les hydroperoxydes de A seront produits par une réaction en chaîne et oxyderont ultérieurement l'ion Fe^{++}. Dans ces conditions le rendement GFe^{+++} peut être très grand.

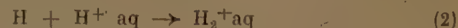
M. Dale. — Les résultats du Professeur Medvedev ont quelque ressemblance avec ceux que j'ai mentionnés hier au sujet de la radiochimie de la thiourée. Sans spécifier le mode d'action, j'ai indiqué qu'une réaction en chaîne intervenait et j'ai également parlé de l'effet de concentration. Le fait qu'une modification des conditions expérimentales conduisait à une modification des très grandes valeurs de rendement obtenues avec la thiourée montre qu'aucun effet direct de grandeur appréciable ne peut expliquer les grands rendements.

M. Stein. — Les résultats expérimentaux dont nous avons pris connaissance ne peuvent pas être l'effet d'une action directe sur l'acide sulfurique. Nous avons déjà montré antérieurement (Rigg., Stein et Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, 1952 A **211**, 375), que contrairement à ce qui se passe pour $HClO_4$, H_2SO_4 n'est pas la cause d'une augmentation du rendement d'oxydation des ions ferreux. D'autre part, il n'y a aucune raison de supposer qu'il existe plus de molécules d'eau excitées en solution fortement acide qu'en solution diluées. S'il en était ainsi l'effet devrait être un effet non spécifique de l'acide. Il existe une hypothèse vraisemblable, à savoir que l'acide produit plus de radicaux disponibles, qui autrement se recombineraient, ainsi par exemple la réaction :



$$H + OH \rightarrow H\,O\,H \qquad (1)$$

entre en compétion avec :



$$H + H^+ aq \rightarrow H_2^+ aq \qquad (2)$$

suivie d'une réaction telle que :



$$H^+{}_2\,aq + O_2 \rightarrow HO_2 + H^+\,aq \qquad (3)$$

Il s'ensuit que les radicaux formés en amas, par exemple dans une « cage » qui autrement se recombineraient, vont s'échapper étant donné que la concentration de H à l'état stationnaire est fortement perturbée par la réaction (2). Quelques expériences que j'ai rapportées brièvement à la Faraday Society (Stein, *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 227), montrent que ce processus est vraisemblable ; il y était montré que pour des solutions concentrées en acide et ne contenant aucun soluté, la production d'hydrogène augmentait, probablement à cause d'un mécanisme de ce genre.

M. Gordon. — Au sujet de ce que M. Miller disait sur les faibles rendements d'oxydation du sulfate ferreux en solutions désaérées à propos du travail présenté par le Professeur Medvedev, il serait d'un certain intérêt de signaler que Krentz trouvait, il y a quelque temps la valeur 4 pour le rapport des rendements d'oxydation des ions ferreux en présence et en absence d'air. Il obtenait ce rapport sous des conditions très strictes d'évacuation en utilisant une pompe à diffusion de mercure suivie d'un seul piège à azote liquide. Nous avons essayé de répéter ces expériences et nous avons obtenu des résultats très variables. En effet, avec les procédés d'évacuation très rigoureux utilisant la méthode de Krentz, nous avons pu obtenir des rapports variant de 2 jusqu'à des valeurs aussi élevées que 20. Nous avons alors conclu que c'était la technique d'évacuation qui permettait au mercure de s'introduire dans la solution et d'être la cause du faible rendement en solutions désaérées. Plus tard, Krentz a confirmé cette conclusion et a trouvé qu'il pouvait éliminer ce faible rendement en solution désaérée et obtenir un rapport de 2, en mettant en série deux ou trois pièges à azote liquide. Je signale ce fait puisque le professeur Medvedev indique que Proscournine a utilisé dans ces expériences des méthodes de désaération très poussées, bien que la méthode utilisée ne soit pas précisée.

Réponse de **M. Medvedev.** — 1. Toutes les remarques qui donneraient un rôle spécifique à SO_4H_2 (effet de la concentration, effet direct et possibilité d'une réaction en chaîne) sont contraires aux faits expérimentaux selon lesquels les effets observés sont semblables si on remplace SO_4H_2 par PO_4H_3 ou HCl.

2. Réponse à M. Stein : Les radicaux H et OH formés à partir d'une molécule d'eau excitée doivent posséder en général une énergie cinétique suffisante pour sortir de la cage de Frank-Rabinovitch.

3. En réponse à M. Weiss : La possibilité de la réaction $H_2O^* + H_2O^* \rightarrow$ Prod. est faible devant la réaction $H_2O^* \rightarrow$ Prod. en raison de la faible concentration des H_2O^* ce qui rend compte d'une partie des dissociations observées probablement avec un rendement de 0,5 à 1,7

M. T. S. Williams (communication transmise après la discussion). — Au sujet des résultats présentés par le Professeur MEDVEDEV et relatifs au grand rendement d'oxydation des ions ferreux pour des solutions dont la normalité est supérieure à 0,8 N, il serait intéressant de mentionner quelques travaux que nous avons effectués à HARWELL. Sur les conseils du Docteur N. MILLER, nous avons recherché l'effet de la concentration des ions ferreux sur le rendement absolu dans le cas de solutions 0,8 N de H_2SO_4 irradiées aux électrons d'un VAN DE GRAFF. Nos résultats font apparaître une nette diminution du rendement absolu aux concentrations très élevées du sulfate ferreux ; nous obtenions un rendement G = 13 pour des concentrations de sulfate ferreux ou de sulfate ferreux ammonié de 0,5 M, tandis qu'aux concentrations supérieures à 1,0 M le rendement descendait à une valeur inférieure à 10. Ces résultats nous ont suggéré qu'on ne pouvait pas expliquer l'augmentation du rendement d'oxydation par l'action directe sur l'ion sulfate, et qu'il était peu probable qu'il se produise en solution acide 0,8 N et pour des concentrations ferreuses élevées, un transfert d'énergie d'excitation très efficace des molécules d'eau aux ions ferreux.

N. Miller. (Contribution transmise après la discussion). — Mme M. H. BACK et moi-même avons maintenant pu étudier de plus près le comportement radiochimique du sulfate ferreux aux fortes concentrations en ions ferreux et en acide. Nous n'avons pas retrouvé les résultats présentés par le Professeur MEDVEDEV. Nos expériences ont montré que par irradiation avec les rayons du ^{60}Co le rendement en ions ferriques est essentiellement indépendant de la concentration en ions ferreux entre 1 et 18 mM et de la concentration en acide entre 0,1 et 5 N, à condition de faire les corrections convenables pour tenir compte des densités des solutions irradiées.

N'ayant pas de renseignements plus précis sur les techniques employées par M. PROSCOURNINE, nous sommes incapables de comprendre le comportement particulier signalé. Mais nous espérons connaître dans l'avenir les résultats obtenus dans le laboratoire du Professeur MEDVEDEV et espérons que ces contacts seront profitables pour tous les intéressés.

G. A. R. Johnson (communication transmise après la réunion). Quelques expériences ont été faites au retour de la réunion dans le laboratoire du Docteur WEISS, sur l'action des rayons gamma (Co^{60}) sur des solutions, très concentrées, de $FeSO_4$ et d'acide sulfurique. Les résultats obtenus ne confirment pas ceux de M. PROSCOURNINE, qui ont été présentés par le Professeur MEDVEDEV. Nos résultats montrent que le rendement en ions ferriques Fe^{3+} est indépendant de la concentration Fe^{2+} (de 10^{-3} M à 18×10^{-3} M) et de la concentration d'acide sulfurique (de 0.1 N à 5.0 N), les corrections appropriées concernant les variations de densité des solutions ayant été faites.

RADIOLYSE DES SOLUTIONS DILUÉES DE DIPHÉNYLPICRYLHYDRAZYLE (D P P H) DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

III. Effet de l'Oxygène — Solvants mixtes

par L. BOUBY et A. CHAPIRO

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris)

Manuscrit reçu le 5-4-55

Nous avons montré antérieurement qu'il était possible de déterminer le nombre des radicaux libres produits par les rayonnements ionisants dans les solvants organiques en irradiant des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) et en mesurant la disparition de ce radical libre stable au cours de l'irradiation ([1], [2]).

La cinétique de la réaction a été étudiée en détail dans le cas de l'irradiation du chloroforme ([3], [4], [5]) et de l'acétate de méthyle ([5]) et nous avons montré que la réaction pouvait être interprétée quantitativement en admettant pour les radicaux primaires deux réactions élémentaires compétitives, la recombinaison :



$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow X \qquad (1)$$

et l'addition sur le DPPH :



$$R^{\cdot} + DPPH \rightarrow DPPH - R \qquad (2)$$

Toutes nos expériences antérieures avaient été faites en présence d'air et nous avions admis implicitement que l'oxygène ne participait pas à la réaction ce qui paraissait justifié à la suite de quelques expériences préliminaires avec des solutions chloroformiques sommairement dégazées ([6]) [voir aussi COLEBY ([7])]. Cependant, en irradiant des solutions de DPPH rigoureusement exemptes d'oxygène, nous avons trouvé certaines différences avec les expériences effectuées en présence d'air.

Dans le présent travail, nous allons exposer d'abord quelques résultats obtenus en irradiant en présence d'air un troisième solvant, le benzène, pour lequel nous avons trouvé une cinétique plus compliquée. Nous décrirons ensuite la radiolyse du chloroforme, de l'acétate de méthyle et du benzène en absence d'oxygène. Enfin, nous donnerons les résultats obtenus avec les trois mélanges binaires de ces solvants.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Les conditions expérimentales de ce travail ont déjà été décrites antérieurement ([4], [5]). Des cellules d'irradiation contenant les solutions de DPPH étaient placées à des distances variables d'une source de 25 curies de radiocobalt. Quelques expériences ont également été effectuées avec une source de 0,275 curies de radium.

1. Cellules d'irradiation.

Les irradiations en présence d'air ont été faites avec nos cellules de troisième type [voir ([5])]. Pour les irradiations en absence d'air, nous avons utilisé des cellules d'un quatrième type constituées par des tubes de pyrex de 15/17 mm de diamètre scellés sous vide et soudés à des petits tubes calibrés de 12 ou de 6 mm de diamètre, permettant d'effectuer les mesures colorimétriques sans ouvrir les ampoules. Pendant l'irradiation, l'extrémité calibrée des cellules était dirigée vers le haut, ce qui l'éloignait de la source et réduisait ainsi la coloration du verre par le rayonnement γ. Pour le dosage colorimétrique du DPPH, les cellules étaient retournées et placées dans un support spécial adapté à un spectrophotomètre UNICAM. La densité optique des solutions était mesurée dans le rouge à 8.000 et 8.500 Å ; l'absorption du verre irradié était négligeable à ces longueurs d'onde.

2. Dégazage des solutions.

Dans nos expériences préliminaires, les solutions de DPPH étaient simplement congelées dans de l'air liquide, branchées sur une canalisation de vide et scellées. Dans le présent travail, pour éliminer plus rigoureusement l'air des solutions, celles-ci

étaient dégazées à trois reprises sous le vide secondaire d'une pompe à diffusion de vapeurs de mercure, l'ensemble étant réchauffé à la température ambiante entre chaque dégazage. Dans ces conditions, on observait toujours un dégagement de bulles gazeuses au moment de la fusion qui suivait les deux premiers dégazages. On scellait ensuite les cellules en prenant soin d'éviter de pyrogéner des traces de solvant ou de DPPH qui pouvaient adhérer aux parois du tube. Sans cette précaution, on observait une décoloration rapide de la solution. La densité optique des solutions était mesurée immédiatement après le scellement des cellules, elle était toujours contrôlée avant l'irradiation.

Les solutions ainsi traitées demeuraient stables pendant plusieurs semaines si on les conservait à l'abri de la lumière.

3. Mesure de l'intensité des rayons γ.

La méthode de dosimétrie employée a déjà été décrite en détail ([4], [5]). Tous nos résultats sont rapportés à un rendement radiochimique de l'oxydation du sulfate ferreux $G^{(Air)}_{Fe^{+++}} = 20{,}8$.

Les irradiations avec la source de 25 curies de radiocobalt ont été effectuées à une température de 19°.

RÉSULTATS

1. RADIOLYSE DES SOLUTIONS BENZÉNIQUES EN PRÉSENCE D'AIR

1. Influence de la dose.

La figure 1 représente quelques courbes expérimentales montrant la disparition du DPPH en fonction du temps d'irradiation. On voit sur la figure que pour les petites concentrations initiales de DPPH, la vitesse de la réaction reste constante jusqu'à consommation presque complète du DPPH comme dans le cas de l'irradiation du chloroforme ([4]) et de l'acétate de méthyle ([5]). Par contre, avec les concentrations initiales élevées, on observe une accélération de la réaction au cours du temps, ce qui est l'indice d'une réaction sans état stationnaire. On peut néanmoins distinguer sur les courbes une pente initiale, égale aux vitesses obtenues avec les solutions plus diluées et une pente finale à peu près constante et sensiblement plus grande. L'intersection de ces deux parties linéaires se produit à des temps d'autant plus grands que l'intensité est plus petite (comparer les courbes A, B et C de la fig. 1). Avec un rayonnement d'intensité plus petite (expériences avec la source de radium), on obtient pratiquement une droite jusqu'à épuisement total du DPPH.

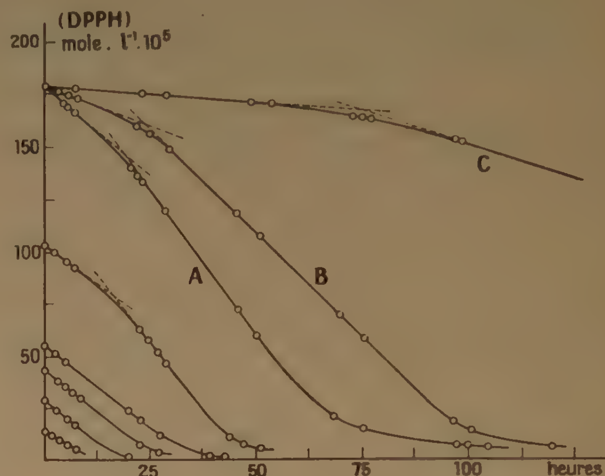


Fig. 1. — Radiolyse du benzène en présence d'air. Consommation du DPPH en fonction du temps d'irradiation. Intensités :
Courbe A et solutions plus diluées : 440 r./min.
Courbe B : 305 r./min.
Courbe C : 106 r./min.

2. Post-effet.

Comme pour le chloroforme et l'acétate de méthyle, nous avons trouvé que la décoloration des solutions se poursuit après l'arrêt de l'irradiation. Cependant, ce phénomène est beaucoup plus important dans le cas des solutions benzéniques. En effet, la consommation totale de DPPH pendant le post-effet peut dépasser 50 % du DPPH consommé pendant l'irradiation.

La courbe VI de la figure 3 représente l'évolution de la réaction en fonction du temps compté à partir de l'arrêt de l'irradiation.

3. Influence de la concentration de DPPH sur la vitesse initiale.

Nous avons retrouvé pour les solutions benzéniques la même loi de variation de la vitesse en fonction de la concentration de DPPH que pour les deux autres solvants étudiés précédemment. Pour les solutions très diluées, la vitesse de la réaction croît avec (DPPH). Puis, au-dessus d'une valeur critique $(DPPH)_{crit}$ de la concentration, la vitesse initiale reste constante. Nous avons montré antérieurement ([3], [4], [5]) que l'équation déduite de notre schéma cinétique rendait bien compte de la forme des courbes

de la vitesse en fonction de (DPPH). La valeur de $(DPPH)_{crit}$ peut être calculée à partir des expériences effectuées avec les solutions très diluées. La quatrième colonne du tableau I résume les résultats ainsi trouvés pour différentes intensités du rayonnement.

4. Influence de l'intensité.

La courbe en trait plein de la figure 2 représente la variation de la vitesse initiale de la réaction en fonction de l'intensité γ. On voit que contrairement à ce que nous avions trouvé pour le chloroforme et l'acétate de méthyle, la vitesse n'est pas proportionnelle à I. Le rendement de la réaction décroît régulièrement de $1{,}03.10^{-12}$ moles/roentgen pour une intensité de 1,34 r/min. à $0{,}64.10^{-12}$ moles/roentgen pour 470 r/min., ce qui correspond à des valeurs du rendement radiochimique en radicaux libres :

$$G_{R}^{C_6H_6\ (air)} = 0{,}75 \text{ à } 1{,}2 \text{ radicaux primaires par 100 eV.}$$

Remarquons que Wild [8] a trouvé en irradiant les solutions benzéniques de DPPH avec des électrons de 1,5 à 1,8 MeV :

$$G_{R}^{C_6H_6\ (air)} = 0{,}6 \text{ à } 0{,}7.$$

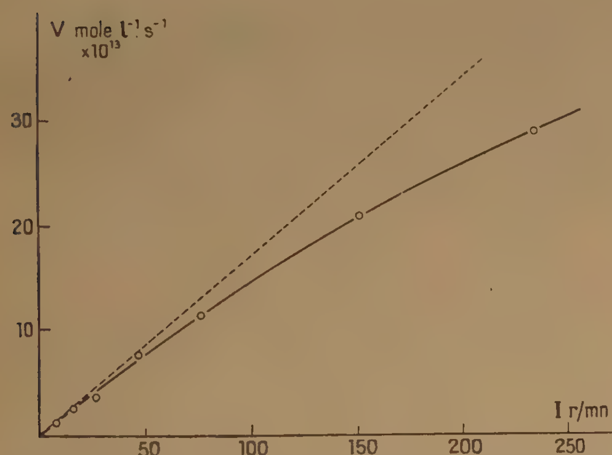


Fig. 2. — Radiolyse du benzène en présence d'air. Variation de la vitesse initiale (courbe en trait plein) et de la vitesse finale (courbe en pointillé) en fonction de l'intensité des rayons γ.

Sur la même figure, nous avons tracé en pointillé la variation de la vitesse finale (pente finale des courbes obtenues avec des solutions très concentrées). On voit que cette vitesse limite est proportionnelle à I et que la droite en pointillé est tangente à la courbe en trait plein aux petites intensités. Nous verrons plus loin que cette anomalie est liée à l'importance du post-effet.

L'ensemble des résultats obtenus avec le benzène est résumé dans le tableau I.

Tableau I

Irradiation du benzène à l'air

I r/min	Vit. initiale moles l^{-1} sec^{-1} 10^{10}	$G_{R}^{C_6H_6\ (air)}$	$(DPPH)_{crit}$ moles l^{-1} 10^{5}	Vitesse finale moles l^{-1} sec^{-1} 10^{10}
470	49,9	0,75	36,5	82,8
306	37,4	0,86	35,5	52,0
233	29,3	0,90	34	40,5
148	20,0	0,95	32,5	24,7
76	10,7	0,99	31	13,3
46	6,56	1,01	28	7,95
25	3,73	1,05	27	4,09
16,2	2,48	1,06	26,5	2,48
8,4	1,36	1,14	25	1,45
1,34	0,23	1,20	24	0,23

II. RADIOLYSE DES SOLUTIONS DE DPPH SOUS VIDE

1. Chloroforme.

La consommation du DPPH est linéaire en fonction du temps jusqu'à épuisement presque complet. On retrouve des courbes semblables à celles que nous avons obtenues en présence d'air [4] ; mais la coloration finale de la solution est rouge foncée au lieu d'être orange.

La vitesse de la réaction pour des concentrations de DPPH supérieures à $(DPPH)_{crit}$ est proportionnelle à l'intensité et correspond à $0{,}457.10^{-10}$ moles de DPPH consommés par roentgen. Cette valeur est nettement plus petite qu'en présence d'air. Elle correspond à un rendement radiochimique :

$$G_{R\cdot}^{CHCl_3\ (vide)} = 32{,}8 \text{ radicaux par 100 eV.}$$

alors que nous avions trouvé :

$$G_{R}^{CHCl_3\ (air)} = 50.$$

La diminution du rendement radiochimique sous vide n'est pas due à l'introduction d'une impureté inhibitrice au moment du dégazage ou du scellement des cellules comme l'a montré l'expérience suivante. Deux cellules d'irradiation du quatrième type ont été dégazées et scellées dans les conditions standard. L'une de ces cellules a été irradiée immédiatement après le remplissage, l'autre a été ouverte et laissée à l'air pendant une heure environ, puis irradiée en présence d'air. Les rendements radiochimiques ainsi trouvés étaient respectivement :

$$G_{R}^{CHCl_3\ (vide)} = 32{,}5 \quad \text{et} \quad G_{R}^{CHCl_3\ (air)} = 49{,}8.$$

Après arrêt de l'irradiation, la réaction est suivie d'un très important post-effet. La consommation du DPPH pendant le post-effet atteint 50 % de la

réaction principale alors qu'en présence d'air, elle n'était que de 15 % (comparer les courbes I et II de la fig. 3). Une étude comparative de la cinétique de ces deux post-effets a révélé une différence profonde dans les deux réactions. En effet, le post-effet en présence d'air suit une cinétique de deuxième ordre, le temps de la demi-réaction étant de 24 heures environ ; sous vide, l'ordre de la réaction est compris entre 1 et 2 et la réaction est plus lente.

Des expériences ont montré que la « substance active » responsable du post-effet n'était ni le chlore, ni l'acide chlorhydrique, ces deux composés réagissant beaucoup plus vite avec le DPPH.

Les concentrations critiques de DPPH ont été calculées pour différentes intensités. Les valeurs ainsi trouvées figurent dans le tableau II. Une comparaison avec nos résultats antérieurs obtenus en présence d'air ([5]) montre que la variation de $(DPPH)_{crit}$ en fonction de l'intensité suit une loi identique (*), mais que pour une valeur donnée de la vitesse V $(DPPH)_{crit.}$ est environ deux fois plus grande en présence d'air que sous vide. *Il faut donc une concentration de DPPH plus grande pour capter tous les radicaux primaires en présence d'air que sous vide.* L'interprétation de ce résultat est donnée ci-dessous.

Enfin, des expériences d'irradiation faites avec une solution très concentrée (570.10^{-5} moles/l) ont montré que pour les doses très élevées, la réaction s'accélère (comme dans le cas du benzène, cf. fig. 1) et tend vers un rendement radiochimique $G_R = 50$ égal au rendement obtenu en présence d'air.

TABLEAU II

Irradiation du chloroforme sous vide

I r./min.	$V = \Phi I$ moles l^{-1} sec^{-1} 10^8	Φ moles/r 10^{10}	$(DPPH)_{crit.}$ moles l^{-1} 10^5
186	14,7	0,473	85
120	9,6	0,478	76
83	6,56	0,475	66
37	3,16	0,513	50

meilleure valeur : 0,475

2. Acétate de méthyle.

Comme dans les deux cas précédents, nous avons trouvé avec l'acétate de méthyle une accélération de la réaction au cours du temps, mais le phénomène est ici beaucoup moins marqué. La vitesse initiale est proportionnelle à l'intensité et égale à $0{,}81.10^{-11}$ M. de DPPH par roentgen, ce qui correspond à un rendement radiochimique :

$$G_R^{AcOMe\,(vide)} = 9{,}0 \text{ radicaux par 100 eV.}$$

alors qu'en présence d'air, nous avions trouvé ([5]) :

$$G_R^{AcOMe\,(air)} = 16{,}5$$

La pente finale correspond à une vitesse plus grande, de l'ordre de $1{,}1.10^{-11}$ moles par roentgen.

D'autre part, la réaction est suivie d'un très important post-effet qui se prolonge pendant plusieurs jours alors qu'en présence d'air, le post-effet est beaucoup moins marqué et ne s'observe que pendant les cinq heures qui suivent l'arrêt de l'irradiation (courbes III et IV de la fig. 3).

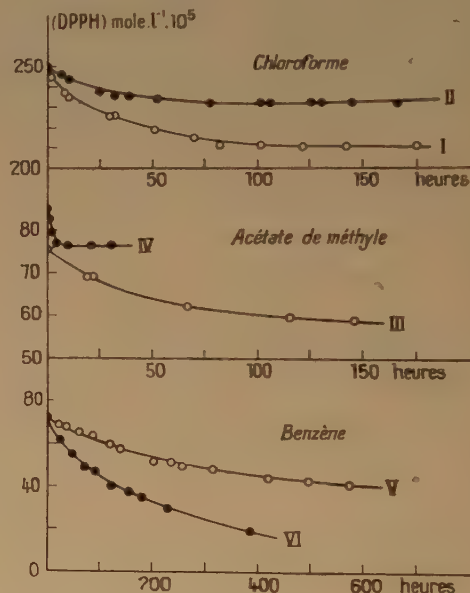


Fig. 3. — « Post-effets ». Consommation du DPPH après arrêt de l'irradiation pour des solutions de concentration supérieure à $(DPPH)_{crit.}$. Les courbes I, III et V correspondent aux expériences sous vide, les courbes II, IV et VI aux expériences en présence d'air.

3. Benzène.

Nous avons retrouvé des phénomènes analogues à ceux que nous avions déjà observé en présence d'air. La réaction est encore fortement accélérée au cours du temps et l'on peut distinguer sur les courbes une pente initiale qui est ici proportionnelle à l'intensité et égale à $0{,}82.10^{-12}$ moles/r. La pente finale est plus élevée, mais au lieu d'être constante,

(*) Ce résultat montre que la distribution spatiale des radicaux libres suit une loi analogue dans les deux cas (cf. référence 5).

elle décroît de $2,37.10^{-12}$ moles/r. pour 6 r/min. à $1,42.10^{-12}$ moles/r. pour 332 r./min.

Le rendement radiochimique en radicaux libres déduit de la pente initiale est :

$$G_R^{C_6H_6\,(\text{vide})} = 0,96 \text{ radicaux par } 100 \text{ eV}$$

Rappelons que Wild [8] a trouvé avec des électrons accélérés $G_R^{C_6H_6\,(\text{vide})} = 0,8$.

La réaction est suivie d'un très important post-effet qui correspond à environ 30 % de la réaction principale et dont la vitesse est plus faible qu'en présence d'air (fig. 3).

DISCUSSION

Nous avons résumé dans le tableau III l'ensemble des résultats du présent travail et de nos expériences antérieures.

état stationnaire pour lequel la vitesse de disparition des produits actifs est constante et égale à leur vitesse de formation. Dans nos expériences avec le benzène en présence d'air, un tel état stationnaire semble être atteint car, comme nous l'avons vu, on obtient une vitesse finale bien définie et proportionnelle à l'intensité (voir fig. 2).

Dans le cas de l'acétate de méthyle en présence d'air, la réaction parasite est très rapide (courbe IV de la fig. 3) ; aussi, l'état stationnaire s'établit-il très rapidement et la « période d'induction » n'est pas décelable dans nos expériences.

Le système chloroforme-air constitue un cas intermédiaire. En effet, le post-effet est ici plus lent, mais nous n'avons pas décelé de période d'induction. D'autre part, avec ces deux derniers systèmes, nous avons trouvé un post-effet pratiquement indépendant de la dose (pour des doses suffisamment élevées). Il semble donc que la concentration des produits actifs à la fin de l'irradiation soit à peu

Tableau III

Solvant	Irradiation en présence d'air		Irradiation sous vide	
	$G_R^{(\text{air})}$	Post-effet	$G_R^{(\text{vide})}$	Post-effet
Chloroforme	50	15 % de la réaction principale Rapide	32,8	50 % de la réaction principale Assez rapide
Acétate de méthyle	16,5	10 % de la réaction principale Très rapide	9,0	25 % de la réaction principale Lent
Benzène	0,75 à 1,2	50 % de la réaction principale Lent	0,96	30 % de la réaction principale Lent

Rappelons que pour le benzène irradié en présence d'air et sous vide ainsi que pour l'acétate de méthyle et le chloroforme sous vide, nous avons trouvé une accélération de la réaction au cours du temps. Or l'examen du tableau III montre que c'est précisément dans ces quatre systèmes que le post-effet est le plus important et le plus lent. Aussi, pensons-nous que cette accélération de la consommation du DPPH pendant l'irradiation est produite par une contribution de la réaction responsable du post-effet (« réaction parasite »). On peut, en effet, concevoir que les produits actifs responsables du post-effet s'accumulent dans la solution au cours d'une première phase de la réaction. La vitesse de la réaction parasite croît par conséquent au cours du temps et il vient un moment où elle cesse d'être négligeable devant la réaction principale de capture des radicaux primaires. A partir de cet instant, on doit observer une accélération et le système doit tendre vers un près constante, c'est-à-dire que l'état stationnaire s'établit rapidement. Mais, comme le post-effet est ici assez petit (10 à 15 % de la réaction principale), une légère variation de la réaction parasite a pu échapper au contrôle expérimental.

Enfin, il faut se rappeler que dans le cas du chloroforme, le $G_R^{(\text{vide})}$ tend vers une valeur finale égale au $G_R^{(\text{air})}$ et qu'il en est peut-être de même dans l'acétate de méthyle (voir ci-dessus).

La vérification quantitative de cette interprétation nécessite une connaissance plus approfondie de la cinétique des post-effets. Une étude dans ce sens est actuellement en cours ; elle doit montrer en particulier si la différence des valeurs de $G_R^{(\text{air})}$ et $G_R^{(\text{vide})}$ trouvées pour le chloroforme et l'acétate

de méthyle peut être entièrement attribuée à une contribution plus ou moins grande de la réaction parasite pendant l'irradiation.

Rôle de l'oxygène.

On sait que l'oxygène réagit rapidement avec les radicaux libres en donnant des radicaux peroxydiques :



$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \qquad (3)$$

Si l'on irradie une solution de DPPH saturée d'air, on doit donc s'attendre à une compétition entre la réaction (3) et la réaction (2) :



$$R^{\cdot} + \text{DPPH} \rightarrow \text{DPPH} - \text{R}$$

Nos expériences avec le chloroforme indiquent bien l'existence d'une telle compétition, puisque les concentrations critiques de DPPH sont toujours plus grandes en présence d'air que sous vide (voir ci-dessus).

Par ailleurs, on peut déduire de l'existence d'une concentration critique de DPPH dans des solutions saturées d'air que pour $(\text{DPPH}) > (\text{DPPH})_{\text{crit.}}$ la compétition entre les réactions (2) et (3) cesse de jouer en faveur de la réaction (2). En effet, une augmentation de (DPPH) doit accélérer (2) et, par conséquent, ralentir (3) puisque la vitesse de formation des radicaux $R^{\cdot}$ disponibles est constante. S'il existait encore une compétition pour des concentrations de DPPH supérieures à $(\text{DPPH})_{\text{crit.}}$, la vitesse de la réaction devrait continuer à croître avec (DPPH), ce qui est contraire aux faits expérimentaux [4, 5].

Nous avons vu cependant que les rendements radiochimiques trouvés en présence d'air et sous vide sont différents.

L'interprétation complète des résultats nous semble prématurée pour le moment. Nous allons cependant proposer deux hypothèses qui permettraient de comprendre qualitativement les phénomènes observés.

a) Nous pouvons admettre que certains des radicaux libres primaires de la radiolyse sont incapables de s'additionner sur le DPPH ou ne réagissent que très lentement avec celui-ci. Parmi de tels radicaux passifs possibles, on peut citer dans le cas du chloroforme $CCl^{\cdot}_3$ ou $CCl^{\cdot\cdot}_2$ [voir [2]] ; ce dernier est un bi-radical qui pourrait difficilement fixer deux molécules de DPPH. Il en résulte que ces radicaux sont susceptibles de réagir selon (1) ou (3), malgré une concentration de (DPPH) supérieure à $(\text{DPPH})_{\text{crit.}}$. D'autre part, les composés de type R-R et RO_2 ainsi formés (ces derniers exclusivement en présence d'air) pourront éventuellement encore réagir avec le DPPH et seraient responsables des post-effets observés. On comprendrait également la différence entre les cinétiques des post-effets en présence d'air et sous vide puisque la nature des produits actifs serait différente dans les deux cas.

b) Une deuxième hypothèse serait que certains des radicaux R forment des composés d'addition DPPH-R très instables, susceptibles de se décomposer lentement soit spontanément, soit sous l'influence de l'oxygène. En fait, nous avons réussi à séparer parmi les produits de la radiolyse du chloroforme un composé DPPH-R brun-noir, dont les solutions conservées à l'air se colorent lentement en rose, le composé final présentant un spectre d'absorption très différent du composé initial [9]. La décomposition de ces produits instables pourrait également rendre compte des post-effets observés.

Des expériences sont en cours pour essayer de vérifier la validité de l'une ou l'autre de ces deux hypothèses.

Nature de la « substance active » responsable du post-effet dans le benzène.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les post-effets trouvés dans le benzène sont particulièrement importants. Ce résultat est à rapprocher des travaux de Patrick et Burton [10] qui ont étudié la production de polymère au cours de la radiolyse du benzène et ont trouvé que le polymère était formé à partir d'un composé éthylénique, produit primaire de la radiolyse, probablement le trans-hexatriène. Or, nous avons montré antérieurement [11] que le DPPH réagit avec les composés éthyléniques et que la cinétique de cette réaction est différente en présence d'air et sous vide. Un résultat analogue a été décrit par Russell et Tobolsky [12]. La substance active formée dans le benzène irradié pourrait donc être un composé éthylénique de ce type.

III. RADIOLYSE DES SOLVANTS MIXTES

Nous nous sommes bornés jusqu'à présent à l'étude de la radiolyse des mélanges binaires des trois solvants déjà étudiés séparément. Ces expériences ont été effectuées à cinq intensités différentes (75 à 470 r./min.) avec des mélanges binaires de composition variable et en maintenant constante la concentration du DPPH. Celle-ci était toujours supérieure à la concentration critique la plus élevée correspondant à 470 r./min.

Les résultats de ces expériences sont représentés sur les figures 4, 5 et 6 où nous avons porté la valeur de $G_R^{\text{mélange}}$ en fonction de la composition des mélanges.

1. Système acétate de méthyle-benzène.

On voit sur la figure 4 que la valeur de $G_R^{\text{mélange}}$ croît régulièrement avec la teneur en acétate de méthyle. Cependant, les valeurs de G_R sont en général plus grandes que ne le voudrait une simple loi d'additivité (droite en pointillé), c'est-à-dire que le nombre des radicaux formés dans le mélange est plus grand que la somme des radicaux formés dans les deux solvants considérés séparément. On voit, en outre sur la figure que l'addition de petites quantités d'acétate de méthyle au benzène produit une assez forte augmentation de G_R. Il y a donc un « effet de sensibilisation » du benzène par l'acétate de méthyle.

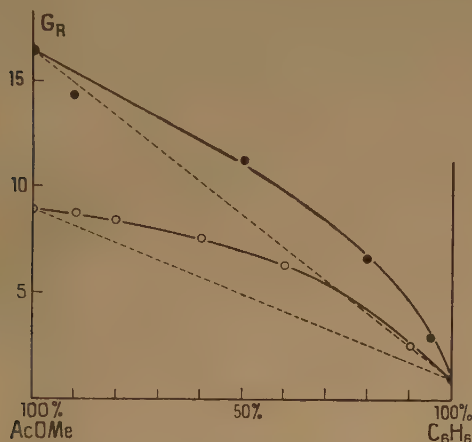


Fig. 4. — Radiolyse des mélanges acétate de méthyle-benzène. Variation du rendement radiochimique en radicaux libres obtenu en présence d'air et sous vide en fonction de la composition du mélange (en fractions de volume).

2. Système chloroforme-acétate de méthyle.

Ce système a seulement été étudié en présence d'air. Les résultats sont représentés sur la figure 5. On voit qu'ici encore, le $G_R^{\text{mélange}}$ est supérieur à la somme des G_R partiels des composants. Il y a « sensibilisation » de l'acétate de méthyle par le chloroforme. Pour une teneur en chloroforme d'environ 75 % en volume, $G_R^{\text{mélange}}$ passe par un maximum. Ce phénomène est peut-être lié à la formation d'un complexe d'association entre les deux solvants. En effet, on constate un important échauffement lorsque l'on mélange les deux composés. On sait par ailleurs que le chloroforme forme des complexes avec des solvants comme l'acétone, l'éther, etc. Les valeurs de $G_R^{\text{mélange}}$ ont été calculées sans tenir compte d'une variation de volume éventuelle

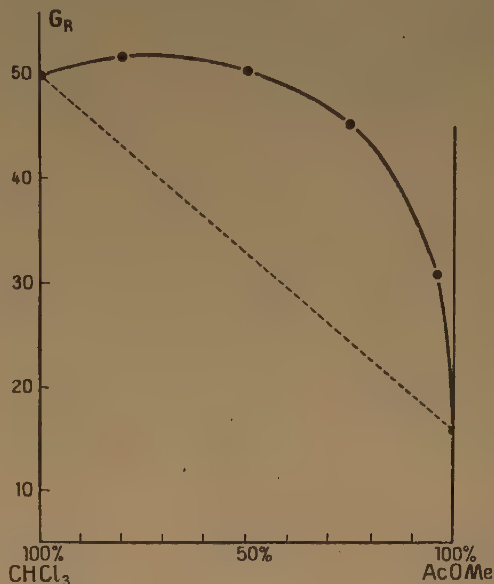


Fig. 5. — Radiolyse des mélanges chloroforme-acétate de méthyle en présence d'air. Variation du rendement radiochimique en radicaux libres en fonction de la composition du mélange (en fractions de volume).

du mélange. Il faudrait donc peut-être leur apporter une légère correction au cas où les volumes n'étaient pas additifs. L'écart maximum entre la courbe et la droite en pointillé se produit à une concentration d'environ 75 % d'acétate de méthyle.

3. Système chloroforme-benzène.

Avec ces deux solvants, nous avons trouvé en présence d'air et sous vide des courbes en forme de S presque symétriques (fig. 6). L'addition de petites quantités de chloroforme au benzène « sensibilise » très fortement celui-ci, tandis qu'au contraire, le benzène exerce une forte action protectrice sur le chloroforme. Les courbes des $G_R^{\text{mélange}}$ sont pratiquement tangentes aux deux axes des ordonnées, tandis qu'elles présentent une partie linéaire en leur milieu.

L'effet de protection du chloroforme par le benzène est extrêmement sensible à la présence de traces de ce composé. C'est ainsi que si l'on irradie du chloroforme pur avec du DPPH recristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne [d'après POIRIER et collaborateurs ([13])], on observe une diminution du $G_R^{CHCl_3}$ de l'ordre de 30 % par rapport au rendement trouvé avec une solution de DPPH

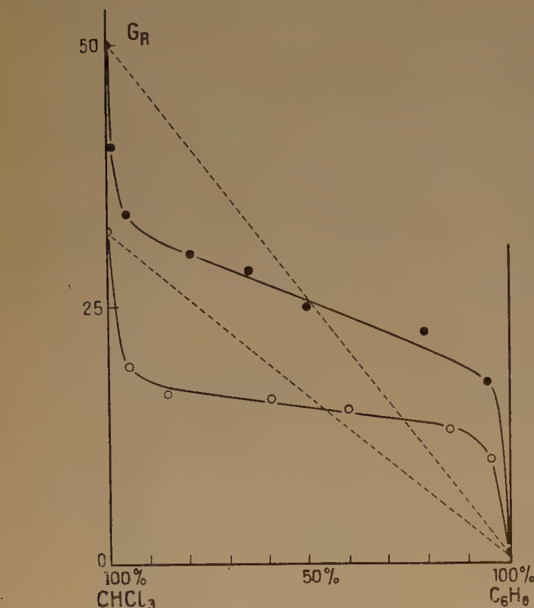


Fig. 6. — Radiolyse des mélanges chloroforme-benzène. Variation du rendement radiochimique en radicaux libres obtenu en présence d'air et sous vide en fonction de la composition du mélange (en fractions de volume).

recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'éther [d'après GOLDSCHMIDT et RENN ([14])]. L'occlusion de traces de benzène dans le DPPH recristallisé dans ce solvant a déjà été signalée par MULLER et collaborateurs ([15]). Un résultat analogue a été trouvé récemment par des considérations différentes par Mlle STERNBERG ([16]) [voir aussi WILD ([8])].

Nous retrouvons donc ici un ensemble de résultats analogues à ceux décrits par BURTON et collaborateurs ([17], [18], [19]). Ces auteurs ont irradié des mélanges de différents composés principalement en présence de benzène et de benzène [D_6] et ont mesuré les rendements radiochimiques des gaz dégagés. C'est ainsi que pour le mélange benzène-cyclohexane, les valeurs de $G_{C_2H_2}^{mélange}$ témoignent d'un important effet de protection par le benzène ([17]), alors qu'en étudiant le système cyclohexane-benzène-[D_6], les $G_{H_2}^{mélange}$ indiquent un effet de sensibilisation ([18]).

Les résultats du présent travail confirment l'existence de tels effets de protection et de sensibilisation et la méthode employée (capture des radicaux primaires par le DPPH) montre que ces phénomènes se produisent à un stade primaire de la radiolyse.

CONCLUSION

Les résultats exposés dans le présent travail montrent que la cinétique de la consommation du DPPH pendant la radiolyse de différents solvants organiques et de leurs mélanges binaires est qualitativement semblable en présence d'air et sous vide. Cependant, les différences quantitatives observées prouvent que l'oxygène joue un rôle à un certain stade de la réaction. Nos résultats actuels ne nous permettent pas encore de conclure sur le mode d'action de l'oxygène. Nous espérons préciser le mécanisme de cette action grâce à des expériences actuellement en cours et qui apporteront peut-être de nouveaux renseignements sur le mécanisme de capture des différents radicaux primaires par le DPPH.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CHAPIRO A. — *C. R.*, 1951, **233**, 792.
(2) PRÉVOT-BERNAS A., CHAPIRO A., COUSIN C., LANDLER Y. et MAGAT M. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 98. Pour les valeurs des GR corrigées, voir *id.*, p. 130 et MAGAT M. — *Congrès de la Fondation Donegani*, Rome, décembre 1953 (sous presse).
(3) CHAPIRO A. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 115.
(4) CHAPIRO A., BOAG J. W., EBERT M. et GRAY L. H. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 468.
(5) CHAPIRO A. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 165.
(6) CHAPIRO A. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 129.
(7) COLEBY B. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 125.
(8) WILD W. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 127.
(9) CHAPIRO A. et CHAPIRO E. — (A paraître.)
(10) PATRICK W. N. et BURTON M. — *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 2626.
(11) CHAPIRO A., DURUP J. et GROSMANGIN J. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 482.
(12) RUSSELL K. E. et TOBOLSKY A. U. — *J.A.C.S.*, 1953, **75**, 5052.
(13) POIRIER R. H., KAHLER E. S. et BENINGTON F. — *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1437.
(14) GOLDSCHMIDT S. et RENN K. — *Ber.*, 1922, **55**, 628.
(15) MULLER E., MULLER-RODLOFF I. et BUNGE W. — *Liebigs Ann.*, 1935, **520**, 235.
(16) STERNBERG M. — *C. R.*, 1955, **240**, 990.
(17) MANION J. P. et BURTON M. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 560.
(18) BURTON M. et PATRICK W. N. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 421.
(19) PATRICK W. N. et BURTON M. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 424.

DISCUSSION

M. Henglein. — J'ai étudié la réaction du DPPH avec les radicaux libres d'une manière complètement différente et j'ai obtenu des résultats qui sont intéressants pour les comparer avec les expériences de M. CHAPIRO. On sait depuis longtemps que les macromolécules en solution sont rompues par les ultrasons. Si on fait cette dépolymérisation en présence de DPPH, le DPPH réagit avec les radicaux macromoléculaires formés. Cette réaction est très appropriée pour étudier la réaction du DPPH avec les radicaux libres. En effet dans ce cas on peut déterminer facilement le nombre des radicaux formés ; les produits de la réaction du DDPH sont macromoléculaires, on peut les séparer et les purifier très facilement. Puis on peut les étudier spectroscopiquement et par des réactions chimiques. Les résultats de ces expériences sont les suivants :

1. En absence d'oxygène le DPPH se combine avec les radicaux libres, ces radicaux ne sont pas fixés sur l'atome d'azote β mais sur un noyau benzénique du DPPH et il se forme une liaison N H. Ces produits sont colorés en jaune. La quantité de DPPH consommée correspond exactement au nombre des radicaux formés.

2. En présence d'oxygène, le DPPH est aussi consommé, mais dans ce cas il ne fixe pas les radicaux libres. Je crois que l'oxygène réagit avec les radicaux primaires en donnant des radicaux peroxydiques. Ces radicaux peroxydiques consomment le DPPH. Mais la quantité de DPPH consommée est plus grande que le nombre des radicaux primaires. La coloration de ces produits est rose au lieu d'être jaune.

3. On peut oxyder le produit formé en absence d'oxygène par du PbO_2 on obtient ainsi un composé violet qui est un radical libre stable. Mais le produit formé en présence d'oxygène n'est pas oxydable par le peroxyde de plomb. Je crois que le DPPH est oxydé pendant l'irradiation par les radicaux peroxydiques.

4. J'ai trouvé que les produits de la réaction du DPPH avec les radicaux libres peuvent réagir avec le DPPH lui-même. On voit que la réaction du DPPH avec les radicaux libres est un phénomène très complexe.

La situation actuelle paraît très complexe, M. CHAPIRO a trouvé que le DPPH réagit avec les radicaux primaires et que l'oxygène est nécessaire pour « corriger » la capture des radicaux primaires et pour empêcher le post-effet. De mon côté, j'ai trouvé que les radicaux peroxydiques consomment plus de DPPH que ce qui correspond au nombre des radicaux primaires. Il me semble donc douteux, qu'on puisse considérer le DPPH consommé comme une mesure absolue pour le nombre des radicaux formés, si une solution est irradiée en présence d'oxygène. De plus en présence d'oxygène, il n'est pas possible de fixer les radicaux primaires sur le DPPH.

M. Burton. — M. CHAPIRO a mentionné un résultat antérieur de M. PATRICK et de moi-même selon lequel il existerait une décomposition sensibilisée du cyclohexane par le benzène—D_6. M. HENTZ nous a fait remarquer que les résultats expérimentaux étaient corrects mais qu'une erreur de calcul s'était glissée dans leur interprétation. En conclusion il n'y a pas d'effet de ce genre. Par contre il semble qu'il existe une sensibilisation de la décomposition du propionaldéhyde par le benzène—D_6 au cours de l'irradiation d'un mélange de ces deux composés.

Miss Alper. — Des renseignements sur les post-effets observés en présence et en absence d'air peuvent être obtenus en irradiant le soluté en présence d'air et en l'exposant ensuite à l'action du solvant irradié sous vide et vice-versa. J'aimerais savoir si M. CHAPIRO ou M. WILD ont effectué des expériences de ce genre.

M. Alexander. — Est-ce que M. CHAPIRO a trouvé un effet de la température dans son travail avec le DPPH ? Je pose cette question car la valeur de G pour la rupture des liaisons C-C dans le polyisobutylène croît d'un facteur 5 entre — 180° et + 80° C. Comme cette dépendance est linéaire avec la température, il est peu probable qu'elle soit due à une réaction secondaire et nous pensons qu'elle représente une variation dans l'efficacité avec laquelle l'énergie enlevée aux électrons rapides est convertie en modifications chimiques.

M. Philpot. — 1. Est-ce que M. CHAPIRO pourrait me signaler un travail où le DPPH réagirait comme antioxydant ? On pourrait penser que ce composé soit très efficace pour arrêter des chaînes d'autoxydation. D'autre part est-il suffisamment stable pour être utilisé dans des systèmes biologiques et a-t-on essayé de l'utiliser pour protéger de tels systèmes contre l'irradiation ?

2. La remarque de M. CHAPIRO que l'oxygène peut catalyser des réactions radicalaires explique probablement le fait que de nombreux leuco-dérivés y compris le leuco-2,6 di-chlorophénylindophénol (un réactif classique des peroxydes) ne réagit avec les peroxydes qu'en présence d'oxygène et jamais en milieu anaérobique.

M. Emschwiller. — Il est on ne peut plus banal que les composés organiques se décomposent plus vite en présence d'oxygène qu'en son absence, aussi bien par pyrolyse que par photolyse. Par exemple la photolyse de l'iodure de méthyle est très faible en l'absence d'oxygène tandis que le rendement quantique est voisin de l'unité en sa présence.

M. Coleby. — Il y a quelques années j'ai essayé d'identifier les radicaux produits par les rayons X dans des solutions de DPPH. Comme d'autres chercheurs j'ai isolé l'hydrazine ainsi que des traces d'autres substances qui étaient très instables. Si l'on utilise des solvants chlorés, il n'est pas étonnant que l'on ne trouve rien d'autre que l'hydrazine en raison de l'instabilité des dérivés N-halogénés. Un autre facteur qui contribue peut-être à faire échouer la séparation de produits de réaction différents est que certains radicaux peuvent être empêchés de s'additionner sur le DPPH par un empêchement stérique. Le travail de BEVINGTON semble confirmer cette hypothèse : en utilisant des traceurs radioactifs cet auteur a trouvé que 70 % seulement des radicaux tertiobutyle (produits par décomposition du composé diazo) étaient capables de donner des produits d'addition avec le DPPH. D'autres radicaux volumineux ne réagissent peut-être aussi que partiellement avec le DPPH.

M. Wild. — *a*) 1. D'après ce que j'ai compris du travail de M. CHAPIRO, l'importance des post-effets observés est exprimée par le rapport de la quantité de DPPH consommée par la réaction thermique après irradiation, au DPPH consommé pendant la période d'irradiation antérieure. La première grandeur mesure la concentration d'une certaine substance capable de réagir avec le DPPH et qui serait formée pendant l'irradiation. L'ordre de grandeur de ces concentrations et la longue durée, ainsi que les faibles vitesses initiales des post-effets (comme on peut le voir sur la figure 3), semblent indiquer que les petits radicaux libres produits par radiolyse de ces solvants ne sont pas en cause. La possibilité de formation pendant l'irradiation de substances non radicalaires capables de réagir avec le DPPH est une question troublante et cela peut affecter la validité de l'image cohérente établie d'après vos recherches. Je vous serais très reconnaissant de me répondre à la question suivante : quel est le rapport de la vitesse initiale du post-effet à la vitesse de la réaction pendant l'irradiation à l'instant où l'irradiation est arrêtée ? Dans des expériences analogues avec le chloroforme et le méthanol nous avons trouvé, dans certaines expériences, des rapports de vitesses de 0,25 à 0,50, ce qui semble indiquer

que les réactions thermiques contribuent de façon significative à la vitesse globale de la réaction pendant l'irradiation.

2. Pourriez-vous mieux préciser la signification de la partie soulignée de la phrase de votre texte en haut de la quatrième page, à savoir « en effet le post-effet en présence d'air *suit une cinétique de deuxième ordre*, le temps de la demi-réaction étant de 24 heures environ ; sous vide, *l'ordre de la réaction est compris entre* 1 *et* 2 et la réaction est plus lente ».

3. Avez-vous effectivement mesuré les constantes de vitesse ou les temps de demi-réaction de la réaction thermique de Cl_2 et de HCl avec le DPPH dans le chloroforme à des concentrations analogues à celles que l'on peut s'attendre à trouver dans les réactions radiochimiques ? Certaines expériences qualitatives effectuées dans notre laboratoire nous ont conduits à des résultats contradictoires.

b) Je voudrais mentionner ici quelques résultats obtenus par M. T. H. Bates et moi-même sur des systèmes analogues. Ils diffèrent considérablement des résultats de M. Chapiro, mais peuvent présenter un intérêt pour l'ensemble de son travail.

I. J'ai eu l'occasion de faire connaître antérieurement (*Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 127) que nous avions essayé d'utiliser le DPPH pour déterminer la nature des radicaux libres formés lors de l'irradiation γ des solvants organiques. Nous avons davantage confiance dans la méthode de chromatographie sur alumine que M. Chapiro, à condition d'employer des éluants très purs. Il est possible que dans certains cas, la formation pendant l'irradiation de produits d'addition instables ne vienne compliquer la signification de ces séparations, mais nous pensons qu'elles peuvent nous fournir des renseignements semi-quantitatifs.

Des expériences faites avec un certain nombre de solvants différents ont montré que le principal dérivé du DPPH obtenu est la diphénylpicrylhydrazine. Celle-ci a été isolée et avait :

a) un point de fusion correct ;

b) une analyse élémentaire correcte ;

c) par réoxydation en solution, elle donnait le spectre de l'hydrazyle simple.

Il n'existe pas, dans la littérature, d'indication de synthèse de dérivés du DPPH ayant un groupe alkyle ou aryle sur l'atome d'azote qui porte le picryle. Nous avons essayé, sans succès, de préparer de tels composés avec des groupes méthyle, éthyle, acétyle, benzoyle et phényle sur cet atome. Il est probable que les groupes NO_2 en ortho du groupe picryle jouent un certain rôle pour empêcher cette synthèse. La chimie des radicaux libres sur l'azote semble indiquer que ces composés ont des propriétés oxydantes ; aussi, la formation de l'hydrazine pendant l'irradiation est-elle possible par deux mécanismes qui ne mettent d'ailleurs pas en cause le formalisme du schéma cinétique proposé par M. Chapiro.

1. Addition des atomes H libérés par radiolyse du solvant.

2. Oxydation des radicaux libres organiques par disproportionnement avec le DPPH :



$$R + DPPH \rightarrow P + H\text{-}DPPH$$

Il reste la possibilité que certains radicaux libres s'additionnent en position ortho ou para d'un des groupes phényles en α, pour donner des hydrazines substituées après un réarrangement de la molécule, comme cela se produit pour le radical triphénylméthyle. Nous avons séparés sur les colonnes d'autres fractions, mais les quantités étaient trop faibles pour permettre une analyse élémentaire après purification. Certaines de ces fractions, soumises à un examen infra-rouge soigneux, ont montré une diminution de l'intensité de certaines bandes dans la région 700-1.500 cm^{-1} comme on l'observe souvent dans les noyaux benzéniques bisubstitués en 1-4. Aussi cette possibilité ne peut-elle être rejetée entièrement.

M. Henglein a suggéré, dans la discussion, la possibilité que l'hydrazine observée par nous peut provenir d'une oxydation ultérieure de ces hydrazines substitués par le DPPH (par le mécanisme de disproportionnement). Cependant, nous avons pu rendre compte de tout le DPPH initialement dissous dans les solvants avant irradiation. En faisant la somme des poids de toutes les fractions retirées de la colonne en dehors de la fraction H-DPPH, on trouve que sauf sans le cas du chloroforme l'ensemble de ces fractions ne dépasse pas environ 30 % de l'hydrazine récupérée sur la colonne. Aussi, le mécanisme suggéré par M. Henglein ne semble pas être à l'origine de la plus grande partie de l'hydrazine formée.

Cette méthode d'étude de la chimie des systèmes irradiés est si pénible, et les résultats obtenus si pauvres que nous n'avons pas développé cette méthode davantage.

II. Il y a environ un an, il a été signalé que les valeurs de G_R publiées par M. Chapiro et d'autres (*Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 98) semblent directement liées aux valeurs des constantes de vitesse de la réaction d'arrachement d'un atome H des molécules organiques par les radicaux méthyle (recalculées pour la température ordinaire d'après le résumé de A. F. Trotman-Dickenson, *Quarterly Reviews*) dans tous les cas où la comparaison est possible sauf pour l'acétone. Cette observation soulève le problème suivant : est-ce que les radicaux interceptés finalement par le DPPH sont bien ceux qui proviennent de la radiolyse du solvant ? Ou est-ce que certains d'entre eux au moins ne sont pas d'origine secondaire ? Certains calculs de M. Magat (communication privée) et d'autres faits par nous-mêmes semblent montrer que dans certains cas, les radicaux primaires peuvent réagir avec le solvant même si le système irradié renferme des quantités appréciables de DPPH. Partant de cette idée, nous avons entrepris une série d'expériences analogues à celles de M. Chapiro dont certains résultats diffèrent quantitativement dans leur détail, mais présentant certains points communs avec cette dernière publication.

Ces résultats ont été obtenus avec des solvants très soigneusement purifiés par des méthodes chimiques avant leur séchage, puis soumis à un fractionnement final par distillation en présence de composés détruisant les peroxydes. Les intensités et les rendements étaient calculés d'après les résultats de la dosimétrie à l'ion ferreux, en prenant la valeur $G_{Fe^{+++}} = 20{,}8$ pour pouvoir confronter directement les résultats avec ceux de M. Chapiro. Les intensités utilisées étaient comprises entre 700 et 2.000 r/min. (rayonnement du ^{60}Co). Ces intensités sont plus élevées que celles utilisées au Laboratoire de Chimie Physique, mais quelques expériences effectuées à 200 r/min. ont conduit à des rendements semblables.

1. *Chloroforme en présence d'air.* — Dans tous les cas, on a obtenu des droites en portant la concentration du DPPH en fonction de la dose. La vitesse de consommation du DPPH augmente avec (DPPH) jusqu'à une valeur maximum correspondant à $G_R = 50$. La concentration critique de DPPH à 1.790 r/min. était inférieure à 4.10^{-4} M soit beaucoup plus petite que ce que l'on pouvait attendre d'après les résultats de M. Chapiro. Pour des valeurs de (DPPH) supérieures à environ 3.10^{-3} M, la vitesse de consommation diminuait lentement avec les concentrations croissantes. Les post-effets étaient surtout importants aux faibles concentrations de DPPH et étaient presque entièrement supprimés au-dessus de 3.10^{-3} M.

2. *Méthanol.* — En solution aérée, la vitesse décroît lentement avec la dose. Les vitesses initiales augmentent avec (DPPH) jusqu'à 8.10^{-4} M puis restent constantes à une valeur correspondant à $G_R = 18$. On a observé des post-effets extrêmement rapides particulièrement importants aux faibles concentrations. Sous vide, la concentration décroît linéairement avec la dose et la vitesse reste constante de 2.10^{-5} M à 10^{-3} M de DPPH et correspond à $G_R = 10$. Au-dessus de 10^{-3} M de DPPH, la vitesse croît lentement avec la concentration. On n'a pas observé

de post-effet pendant une durée de quelques heures après l'arrêt de l'irradiation.

3. *Acétone.* — La concentration décroît linéairement avec la dose. La vitesse de disparition du DPPH est constante pour (DPPH) = $2{,}5.10^{-5}$ à 1.10^{-2} M et correspond à $G_R = 7{,}5$. Ce résultat est à comparer avec la valeur préliminaire de M. Chapiro $G_R = 32$ (1952). Le même résultat a été trouvé sous vide à des concentrations inférieures à 3.10^{-3} M. Au-dessus de cette concentration la vitesse augmente. On n'a pas observé de période d'accélération et les post-effets étaient petits.

4. *Acétate de méthyle.* — En présence d'air et sous vide, la relation concentration de DPPH en fonction de la dose est linéaire et la vitesse de disparition est indépendante de (DPPH) entre 3.10^{-5} et 4.10^{-3} M. Cette vitesse correspond à $G_R(\text{air}) = 7{,}8$ et $G_R(\text{vide}) = 7{,}4$. Pour des concentrations supérieures à 4.10^{-3} M, la vitesse initiale est beaucoup plus petite que la vitesse observée aux concentrations plus faibles, mais dans certaines expériences, on a observé une accélération rapide au cours de l'irradiation et les vitesses finales étaient nettement supérieures aux vitesses observées dans la région où la vitesse est indépendante de la concentration. On n'a observé aucun post-effet.

Des résultats cohérents étaient obtenus dans des expériences effectuées avec des solvants et avec du DPPH provenant de préparations différentes et il est difficile de comprendre les raisons des résultats différents obtenus par M. Chapiro et par nous-mêmes. Des expériences sont en cours avec de l'acétate de méthyle purifié uniquement par distillation et avec ce même solvant purifié chimiquement auquel on a ajouté des quantités connues de méthanol. On a déjà observé un accroissement de la vitesse pour des concentrations croissantes de DPPH et des « rendements en radicaux libres » plus élevés que ceux que nous avons présentés ci-dessus.

M. Chapiro. — Réponse à M. Henglein : J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le travail de M. Henglein sur l'action des ultrasons sur les solutions de polyméthacrylate de méthyle en présence de DPPH. En particulier l'obtention de radicaux stables macromoléculaires peut présenter un grand intérêt. Ce résultat démontre par ailleurs qu'il est possible de fixer sur le DPPH des subsistuants très volumineux.

En mentionnant l'effet de l'oxygène sur la valeur des G déduites de la consommation du DPPH, M. Henglein a soulevé une question très importante dont nous avons pleinement conscience. Dans les expériences de M. Henglein, où la consommation de DPPH en présence d'air est 2 à 3 fois plus grande que le nombre de coupures de chaînes de polymère, la réponse est évidemment très nette : seule les mesures en absence d'air donnent des résultats corrects. On peut penser qu'en présence d'oxygène les radicaux macromoléculaires donnent des macroradicaux peroxydiques qui subissent ensuite une dégradation oxydante (cf. A. Chapiro, J. Durup, M. Fox et M. Magat, *Congrès I.U.P.A.C.*, Milan, 1954 à paraître). Par contre il est difficile d'envisager une dégradation oxydante dans le chloroforme puisque les radicaux formés renferment au plus un carbone. De plus le rapport $G_{(\text{air})}/G_{(\text{vide})}$ n'est ici que de 1,5 environ. Enfin l'important post-effet observé après irradiation sous vide montre que la réaction est plus compliquée qu'une simple addition sur le DPPH. Comme par ailleurs certains des radicaux du chloroforme sont peut-être trop peu réactifs pour réagir avec le DPPH il est possible que l'oxygène joue le rôle d'une sorte de catalyseur en favorisant la capture de ces radicaux par l'intermédiaire de leurs dérivés peroxydiques. Quoi qu'il en soit il est très difficile de décider pour le moment laquelle des deux valeurs de G trouvées par nous en présence d'air et sous vide, est la valeur réelle. Il est nécessaire pour cela de mieux connaître le mécanisme des réactions entre le DPPH et les différents radicaux formés. Une étude dans ce sens est actuellement en cours. Il est cependant frappant de constater le parallélisme qui existe entre ces deux types de réactions (cf. en particulier les courbes des G_R des mélanges).

Réponse à Miss Alper : Nous n'avons pas fait d'expériences dans le sens proposé. La difficulté est qu'on ne peut pas séparer le DPPH de la solution sans recourir à une distillation.

Réponse à M. Alexander : Nous n'avons pas fait varier jusqu'ici la température dans nos expériences avec le DPPH. Je voudrais signaler cependant que Ballantine et Manowitz (B.N.L. 229-(T.35) 1953), ont trouvé que dans le cas de la polymérisation radiochimique du styrolène et du méthacrylate de méthyle entre — 18° et + 72° C, l'énergie d'activation de la réaction d'amorçage était nulle. Je pense que « l'effet de température » trouvé dans la dégradation du polysisobutylène est dû à l'énergie d'activation des différents processus chimiques qui suivent la dissociation initiale ce qui peut conduire à une relation très complexe en fonction de la température.

Réponse à M. Philpot : Le DPPH est bien connu comme inhibiteur des réactions en chaîne radicalaires, en particulier des polymérisations. Je ne pense pas que l'on puisse l'utiliser dans les milieux biologiques car il réagit rapidement avec les molécules renfermant des atomes mobiles (acides, amines, alcools etc...). De plus, il est rigoureusement insoluble dans l'eau.

Réponse à M. Coleby : Je ne crois pas que l'empêchement stérique puisse entraîner une gêne sérieuse à l'interception des radicaux par le DPPH puisque, comme l'a montré M. Henglein le DPPH peut même fixer des radicaux macromoléculaires dont certains ont un carbone triplement substitué. Par contre certains radicaux fortement stabilisés comme le CCl_3 par exemple ont peut être une très petite probabilité de s'additionner car l'énergie de dissociation de la liaison formée doit être très petite. Dans le cas de l'azobisisobutyronitrile utilisé par Bevington (*Nature*, 1955, **175**, 477), on peut remarquer que les radicaux formés ne sont utilisés qu'à 50 % pour amorcer des polymérisations comme l'a montré ce même auteur (cf. par exemple, *J. Polym. Sc*, 1954, **14**, 463). Il s'agit donc probablement de radicaux très peu réactifs.

L'étude de la séparation chromatographique des produits d'addition DPPH-R a été entreprise récemment en collaboration avec mon frère E. Chapiro. Dans ces séparations nous avons toujours trouvé l'hydrazine et l'hydroxyhydrazine même en passant sur la colonne du DPPH pur. Par contre, nous avons réussi à isoler un certain nombre de dérivés de couleurs différentes et ayant des spectres d'absorption parfois très différentes du DPPH et de ses dérivés hydrogénés ou hydroxylés. D'autre part comme l'ont montré M. Henglein et, avant lui, Goldschmidt et Renn (*Ber.*, 1922, **55**, 628), les additions sur le DPPH se font souvent en para sur un des noyaux phényliques. On peut donc ainsi obtenir des dérivés relativement stables du DPPH. Nous n'avons pas encore réussi à cristalliser ces composés mais nous nous proposons de les soumettre à différentes analyses.

Réponse à M. Wild : Il est difficile de déterminer la valeur exacte du rapport de la vitesse de la réaction pendant l'irradiation à la vitesse initiale du post-effet en raison de la décroissance rapide de cette dernière dans les premiers instants qui suivent l'arrêt de l'irradiation. Cependant, dans le chloroforme, les vitesses initiales du post-effet sont toujours petites (voir notre fig. 3), sauf lorsqu'il s'agit de solutions dont la concentration est inférieure à la concentration critique. Dans ce dernier cas avec le chloroforme, nous avons observé des post-effets très rapides (cf. *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 468) ; aussi toutes nos mesures de la consommation de DPPH étaient-elles faites moins de cinq minutes après l'arrêt de l'irradiation. Sans cette précaution, on trouve pour des solutions très diluées des vitesses

de réactions trop grandes, ce qui conduit à des concentrations critiques apparentes trop petites (cf. *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 165). Dans le cas du benzène, la réaction thermique contribue certainement à la consommation du DPPH pendant l'irradiation comme nous l'avons montré dans le présent travail.

La cinétique du post-effet a été étudiée sur quelques courbes expérimentales obtenues avec des solutions chloroformiques de concentrations largement supérieures à la concentration critique dans le domaine où les post-effets sont « presque entièrement supprimés ». Dans les expériences en présence d'air, avec un grand excès de DPPH, la vitesse du post-effet décroît selon une loi exponentielle ; sous vide, la cinétique du post-effet suit une loi plus complexe.

Nous avons étudié la cinétique de la réaction du DPPH avec le chlore dans le CCl_4 à des concentrations de 10^{-3}M en Cl_2. Dans ces conditions, on observe une réaction de deuxième ordre avec un temps de demi-réaction de cinq heures environ. Dans le chloroforme, le Cl_2 réagit très rapidement sur le DPPH et le spectre d'absorption de la solution finale est identique à celui que l'on obtient en faisant réagir dans ce même solvant HCl sur le DPPH. Cette dernière réaction est presque instantanée.

L'hypothèse d'une réaction du DPPH avec les radicaux organiques par disproportionnement est évidemment possible, mais l'existence de certains dérivés autres que l'hydrazine et également les produits d'addition macromoléculaires obtenus par M. Henglein démontrent qu'une réaction d'addition directe est possible tout au moins dans certains cas.

Nous n'avons pas étudié jusqu'à présent, de manière détaillée, la cinétique de la radiolyse dans le méthanol et l'acétone, car nous n'avons pas réussi à obtenir des solutions de DPPH stables dans ces deux solvants. Par contre, je ne comprends pas les divergences dans les résultats obtenus avec le chloroforme et l'acétate de méthyle. Avec ces deux solvants, nous avons effectué plus de 500 expériences sur des fractions provenant de lots différents et les résultats étaient toujours très reproductibles. Nous avons vérifié que pour des concentrations de DPPH supérieures à la concentration critique, la vitesse de la réaction restait constante jusqu'à des concentrations de 2.10^{-2} M pour le chloroforme et 5.10^{-3} M pour l'acétate de méthyle. Les seules difficultés que nous avons rencontrées provenaient de l'emploi de DPPH recristallisé dans le benzène comme je l'ai indiqué dans le présent travail.

En ce qui concerne la chromatographie sur alumine, nous avons réussi à séparer plusieurs dérivés du DPPH très différents de l'hydrazine (par leur spectre d'absorption). Ce dernier composé était toujours présent dans les chromatogrammes, probablement en partie à cause de l'hydrolyse du DPPH sur la colonne. Je crois que les divergences observées dans la chromatographie proviennent de l'utilisation d'alumines d'activités différentes et peut-être aussi de certains tours de main particuliers dans cette opération. Cependant, je suis très impatient de lire la description détaillée des expériences citées par M. Wild et des conditions opératoires utilisées pour essayer de comprendre les raisons du désaccord dans les résultats cinétiques.

LUMINESCENCE INDUITE PAR LES RADIATIONS.
I. - SOLUTIONS TERNAIRES ET QUATERNAIRES DE CYCLOHEXANE, BENZÈNE, p- TERPHÉNYLE ET D'OXYGÈNE (*)

par MILTON BURTON, PAUL J. BERRY (**) et S. LIPSKY
Department of Chemistry, University of Notre-Dame, Notre-Dame, Indiana (U. S. A.)

Manuscrit reçu le 25-4-55

(Traduit par A. CHAPIRO)

SOMMAIRE

Les résultats d'études antérieures ont montré que le benzène protège le cyclohexane de la radiolyse par des électrons de grande énergie. Cet effet de protection a été attribué à un transfert d'énergie sous forme d'ionisation ou d'excitation électronique du cyclohexane au benzène qui est moins fragile. Lorsque l'on soumet des mélanges de *p*-terphényle et de benzène ou de cyclohexane à l'action des rayons γ du ^{60}Co, on constate que le *p*-terphényle émet une partie de l'énergie absorbée sous forme de luminescence ; le restant de l'énergie étant dissipé sans radiation. Cependant, on a trouvé que dans ces conditions, le *p*-terphényle n'exerce pas d'action protectrice vis-à-vis du benzène ; le $G(H_2)$ est pratiquement inchangé en présence de quantités de terphényle susceptibles de contribuer de façon notable à la luminescence.

Dans la présente étude, des mélanges soigneusement désaérés de cyclohexane et de benzène, contenant une fraction molaire constante de *p*-terphényle, ont été excités par les rayons γ du ^{60}Co. La luminescence trouvée pour le mélange était plus élevée que celle que l'on pouvait calculer en additionnant simplement les intensités des composants séparés ; c'est-à-dire que l'on ne pouvait pas appliquer une simple loi des moyennes. La présence d'oxygène produit une importante extinction de la luminescence avec une efficacité plus faible pour les mélanges cyclohexane-terphényle que pour les solutions benzène-terphényle. De même, l'oxygène semble altérer la relation qui existe entre l'intensité de la luminescence et la composition du mélange. Pour une fraction en volume de benzène inférieure à 0,10 l'intensité de la luminescence tombe en dessous des valeurs prévisibles pour des composants sans interaction et atteint une valeur minimum pour une fraction en volume d'environ 0,02. Ce minimum, sensiblement inférieur à la luminescence observée pour des solutions cyclohexane-terphényle saturées à l'air, peut être interprétée par des considérations de transfert d'énergie.

1. Introduction.

La radiolyse du benzène liquide pur par des électrons de 1,5 MeV donne un rendement total en gaz de l'ordre de 0,06 molécules par 100 eV ([1]), c'est-à-dire que G (gaz total) = 0.06. Dans les mêmes conditions, la radiolyse du cyclohexane donne un rendement total en gaz de l'ordre de 6,0 molécules par 100 eV. Dans le mélange de ces deux liquides, le rendement total en gaz est sensiblement plus petit que ce que l'on pourrait attendre dans le cas où les deux composants réagiraient à l'irradiation indépendamment l'un de l'autre, c'est-à-dire que l'on ne peut pas employer une simple loi des moyennes. D'autre part, bien que le cyclohexane pur ne donne pas d'acétylène et que le rendement dans le benzène pur est $G(C_2H_2)$ = 0,02, on constate que l'irradiation du mélange des deux liquides donne un rendement en acétylène légèrement plus grand que ce que l'on peut déduire d'une loi des mélanges. Aussi, on en avait conclu que le benzène protège le cyclohexane de la radiolyse, étant lui-même sacrifié dans une certaine mesure (ce qui est démontré par le rendement plus élevé en acétylène) au cours du processus. Des phénomènes semblables ont été montrés pour d'autres mélanges d'hydrocarbures ([1-3]). Le mécanisme selon lequel un composé du mélange peut protéger l'autre a été attribué à un transfert de charge ([1], [4]) ou d'énergie d'excitation électronique ([1], [5], [6]) de la molécule la moins stable (en ce qui concerne la décomposition en un produit donné) à la molécule la plus stable. Comme les potentiels d'ionisation et d'excitation du benzène sont tous les deux inférieurs à ceux du cyclohexane, l'un ou l'autre processus peut expliquer énergétiquement les résultats trouvés pour ce mélange. Leur importance relative n'a pas été estimée.

Nous avons entrepris le présent travail en vue d'obtenir des renseignements plus précis sur ce processus d'échange d'énergie. La technique utilisée et l'interprétation dérivent dans une certaine mesure du travail de KALLMANN et FURST ([7-9]). Ces auteurs ont trouvé qu'il était possible d'obtenir une luminescence très efficace en excitant avec des rayonnements de grande énergie une solution binaire d'hydrocarbures comprenant un composé fortement fluorescent à l'état condensé, dissous dans un autre

---

(*) Contribution du Radiation Project de l'Université de Notre-Dame partiellement financé par contrat de la Commission de l'Energie Atomique AT (11-1)-38 et aidé d'un prêt de matériel de la Marine Nonr-06900.

(**) Monsanto Fellow, Université de Notre-Dame, 1954-55.

hydrocarbure faiblement ou non fluorescent. Dans un tel cas, le soluté n'absorbe qu'une fraction négligeable de l'énergie totale absorbée dans la solution. Néanmoins, la distribution spectrale de la lumière émise est caractéristique du soluté ([3], [10]). Aussi a-t-on admis un transfert d'énergie du solvant au soluté et la cinétique développée à partir d'une telle hypothèse était capable d'interpréter de nombreuses particularités des résultats expérimentaux. COHEN et WEINREB ([11]) et FURST et KALLMANN ([12]) ont montré par la suite que le transfert d'énergie au soluté se faisait par l'intermédiaire d'un niveau électronique excité du solvant. La possibilité de transfert d'énergie par capture d'électrons au cours d'un processus d'émission de rayonnement a été éliminée.

Dans une partie du travail présenté ici, nous avons fait varier la composition du solvant (mélange de benzène et de cyclohexane), mais la fraction molaire du soluté (*p*-terphényle) était maintenue constante. Nous avons examiné l'effet de la concentration relative des solvants sur l'intensité de luminescence induite par le rayonnement. L'effet de la concentration de l'oxygène a également été étudiée. On a trouvé que la luminescence était réduite à toutes les concentrations et qu'un minimum apparaissait aux faibles teneurs en benzène. Il semble que l'effet de l'oxygène soit explicable en partie en admettant une interaction désactivante entre celui-ci et des molécules de solvant excitées. Bien que l'on ait décelé et étudié à différentes reprises l'effet de l'oxygène sur l'extinction de la fluorescence de nombreuses substances en solution soumises à une excitation directe par la lumière visible ou ultra-violette ([13]), la possibilité d'un effet de l'oxygène sur le processus de luminescence induite par les rayonnements d'énergie plus élevée n'a été que mentionnée en passant ([9], [12]).

2. Partie expérimentale.

1. *Produits chimiques.* — Le benzène pur déthiophéné était purifié par trois recristallisations successives. A chaque étape, on éliminait au moins 15 % de la substance. Indice de l'échantillon final : $n_D^{20} = 1{,}5008$; d'après WOJCIECHOWSKI ([14]), $n_D^{20} = 1{,}50112$.

Aucune précaution n'était prise pour éviter une contamination du solvant par l'eau après la purification. En effet, la technique de préparation des cellules de luminescence (voir § 2. 2) introduit inévitablement de l'eau dans l'échantillon. Il semble que les résultats de luminescence n'en soient pas affectés.

Dès le début, nous avons remarqué que la purification du cyclohexane représentait le problème le plus difficile du présent travail. Dans nos travaux antérieurs, les échantillons étaient purifiés par une technique élaborée. Les indices de réfraction des échantillons employés dans des expériences préliminaires variaient de $n_D^{20} = 1{,}4251$ à $1{,}4256$. Dans le présent travail, nous avons utilisé du cyclohexane EASTMAN pour spectroscopie sans purification ultérieure. L'indice était $n_D^{20} = 1{,}4255$ contre $n_D^{20} = 1{,}4264$ d'après EGLOFF ([15]), 1,42596 pour les échantillons de MANION et BURTON ([1]) et 1,4260 d'après PATRICK et BURTON ([2]). Le produit EASTMAN ne contenait pas d'impuretés décelables par analyse ultra-violette ni au spectrographe de masse. En particulier, il n'y avait aucun pic d'absorption dans la région 2.200-3.600 Å. Cependant, la présence de traces de substances pouvant créer une extinction de luminescence ou au contraire de matières luminescentes n'était pas exclue et ce fait ne peut être négligé.

Le *p*-terphényle EASTMAN était recristallisé une fois dans du benzène pur P.F. = 211-212°.

De l'oxygène ordinaire U.S.P. était utilisé sans purification. Une analyse au spectrographe de masse a montré qu'il contenait moins de 1 % de gaz carbonique, d'argon et d'azote. Le passage du gaz dans un piège à — 63° était sans effet sur les résultats de l'analyse.

2. *Préparation des échantillons.* — Pour les expériences avec le système cyclohexane - benzène - *p*-terphényle, des échantillons de benzène et de cyclohexane contenant chacun la même fraction molaire de *p*-terphényle était mélangés dans des proportions différentes, ce qui donnait une série de solutions contenant une fraction molaire constante de *p*-terphényle, mais variables par leur teneur en cyclohexane et en benzène.

Dans ce système, la fraction molaire est pratiquement identique à la fraction électronique qui est l'unité la plus correcte pour la comparaison des énergies absorbées. Cependant, comme ce sont les concentrations en volume qui entrent naturellement dans les équations cinétiques, les résultats sont représentés dans ces unités.

3. *Technique.* — On peut diviser les expériences en deux groupes : celles qui ont été effectuées avec des échantillons saturés d'air et les autres. Les premières étaient préparées à l'air et irradiées à l'air dans des béchers en pyrex de 30 cm³ (et non dans des cellules fermées) comme il est indiqué sur la figure 1. Les derniers étaient également préparés à l'air ; puis des prises de 25 cm³ étaient introduites dans les cellules de luminescence représentées sur

la figure 2, congelées dans de l'azote liquide, soudées sur une canalisation de vide et dégazées par pompage, fusion, recongélation et repompage successifs. Le cycle était répété au moins quatre fois. La quatrième évacuation était jugée suffisante si la pression indiquée par une jauge de MACLEOD était inférieure à 10^{-5} mm Hg après les deux derniers pompages. Pour les expériences en présence d'oxygène, l'oxygène était admis dans les cellules pendant que les solutions étaient congelées dans un piège à bromure

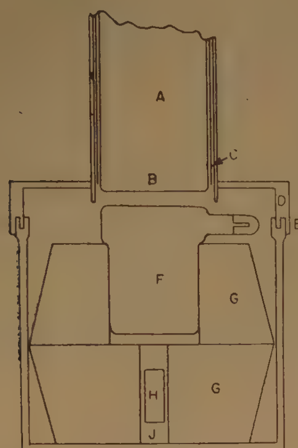


Fig. 1. — Dispositif expérimental.
A : cellule photomultiplicatrice type 6199.
B : face photosensible de la cellule.
C : « métal Mu » blindage de la cellule photomultiplicatrice.
D : couvercle vissé.
E : fermeture étanche à la lumière.
F : cellule ou bécher de 30 cm^3.
G : cales en caoutchouc.
H : source de 5 millicuries de ^{60}Co dans un cylindre en acierinox (J).

d'éthyle à une température bien définie. Les cellules qui devaient contenir le moins d'oxygène, étaient remplies les premières et ensuite scellées. La pression d'oxygène dans la conduite était mesurée avec un manomètre à mercure ordinaire à la température de la pièce. Connaissant la température de la cellule (équilibrée dans le piège à — 119° C) et le volume disponible dans la cellule, on pouvait calculer la pression de l'oxygène au-dessus de la solution à la température de la pièce.

La concentration de l'oxygène dans la solution était déterminée d'après les données sur la solubilité [16],

Les corrections de température et de volume ainsi calculées, étaient vérifiées expérimentalement en équilibrant plusieurs solutions à l'air à la température ordinaire et en comparant l'importance de l'extinction de luminescence dans ces solutions avec la valeur que l'on pouvait déduire des résultats obtenus par la méthode de remplissage d'oxygène décrite ci-dessus.

Les méthodes d'excitation et de mesure de l'intensité de la luminescence étaient similaires à celles de KALLMANN et FURST [7]. La cellule à irradier était placée dans une position bien définie, sur un cylindre d'acier inox contenant environ 5 mm^3 de ^{60}Co (voir fig. 1). Une cellule photo-multiplicatrice 6199 R. C.A. [17] était disposée immédiatement au-dessus de la cellule, enfermant l'ensemble du dispositif dans

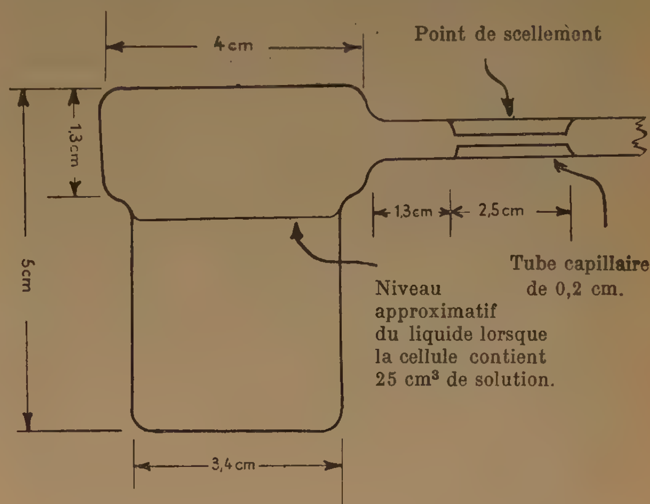


Fig. 2. — Schéma d'une cellule de luminescence.

un boîtier étanche à la lumière. L'intensité de luminescence (courant anodique) était mesurée avec un galvanomètre RUBICON ayant une sensibilité de $1{,}1.10^{-9}$ A/mm. La lecture se faisait à $\pm$ 0,2 mm près. Le fond continu provenant du pyrex était soustrait de la lecture finale. Une autre correction nécessaire provenait d'une légère différence de la géométrie interne des différentes cellules. C'est ainsi qu'une même solution placée dans différentes cellules donnait des intensités différant très légèrement, mais de manière reproductilbe, d'une cellule à l'autre. Pour comparer les résultats obtenus avec des solutions différentes dans les différentes cellules, il était nécessaire de ramener les lectures du galvanomètre à l'intensité que l'on aurait obtenue si toutes les mesures avaient été effectuées avec la même cellule. Cette réduction à une base commune était réalisée en multipliant les lectures du galvanomètre correspondant à chaque cellule par un facteur d'étalonnage. Le facteur était égal au rapport de l'intensité de luminescence moyenne pour toutes les cellules conte-

nant 25 cm³ d'une solution étalon, à l'intensité mesurée avec 25 cm³ de la même solution placés dans la cellule considérée. La solution étalon était un mélange benzène-*p*-terphényle équilibré à l'air.

Les résultats obtenus avec les cellules ouvertes étaient exprimés avec les unités des cellules fermées en multipliant les lectures par un facteur de correction ; celui-ci était déterminé en mesurant la luminescence de quatre solutions différentes équilibrées à l'air, à la fois dans un bécher ouvert et dans une cellule calibrée laissée ouverte à l'atmosphère.

L'intensité du rayonnement était estimée par des considérations géométriques à 9.10^{10} eV cm^{-3} sec^{-1} pour des cellules contenant 25 cm³ de benzène. Le calcul tenait compte : *a*) de la disposition géométrique ; *b*) de l'utilisation d'une source de 5 mm³ de ^{60}Co (émettant des γ de 1,17 et 1,33 MeV) ; *c*) des coefficients d'extinction massique moyens respectivement 0,059 pour C et 0,117 pour H ; *d*) de la densité du benzène (0,879 g cm^{-3}) et *e*) de la perte d'énergie dans la capsule en acier inox (J., fig. 1), le coefficient d'extinction massique pour Fe étant 0,06 et la densité de l'acier inox 7,8 g cm^{-3}. Comme 25 cm³ de benzène contenant 1,6 g de *p*-terphényle par litre (soit une fraction molaire de $6{,}1.10^{-4}$) donnaient une déviation de 40 cm du galvanomètre, avec une tension de 700 V sur la cellule photomultiplicatrice, il était facile de calculer, à partir de la géométrie et des constantes de la cellule ([17]) que l'efficacité énergétique de l'émission de luminescence était de l'ordre de 2 % pour un tel échantillon ([18]).

L'intensité de luminescence atteint presque instantanément une valeur stationnaire. Aussi les solutions n'étaient-elles irradiées que pendant les durées nécessaires pour faire les lectures galvanométriques (environ 15 sec.).

Toutes les intensités étaient exprimées par rapport à la luminescence d'un cristal d'anthracène de 16,91 g placé dans une position bien reproductible en dessous de B (fig. 1). L'intensité de luminescence du cristal ainsi disposé était arbitrairement désignée par 100 unités.

3. Résultats et discussions.

1. *Données d'introduction : position du problème.* — Par raison de commodité, nous discuterons dans ce paragraphe les résultats obtenus à la fois en présence et en absence d'oxygène. La figure 3 *a* montre les résultats pour le mélange cyclohexane-*p*-terphényle ([19]), la figure 3 *b* ceux du système benzène-*p*-terphényle et la figure 4 ceux du mélange ternaire. Sur chaque figure, nous avons également représenté nos résultats avec le système oxygéné, aussi la figure 4 montre-t-elle le système quaternaire complet. Les données des figures 3 *a* et 3 *b* pour les systèmes binaires sont du type classique étudiés de manière très détaillée par Kallmann et Furst ([9]). Par contre, des résultats analogues à ceux de la figure 3 *a* n'ont encore jamais été publiés et, comme on le montrera plus loin, les résultats de la figure 3 *b* ne sont pas en accord quantitatif avec les travaux des auteurs précités.

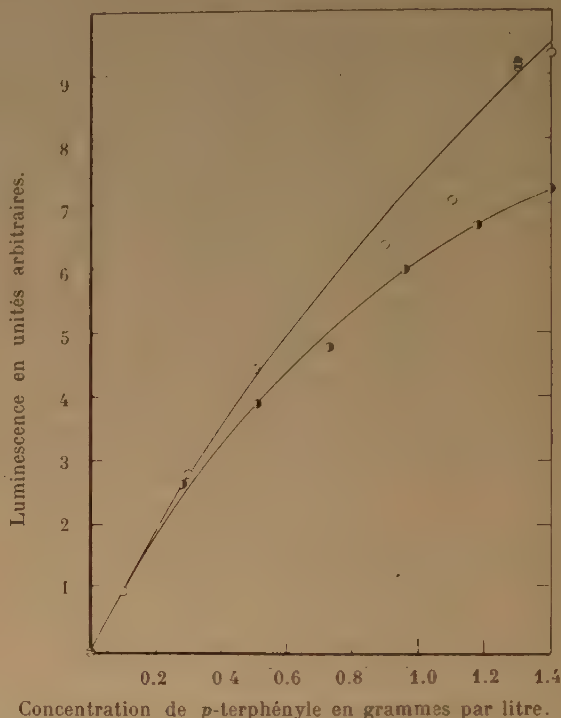
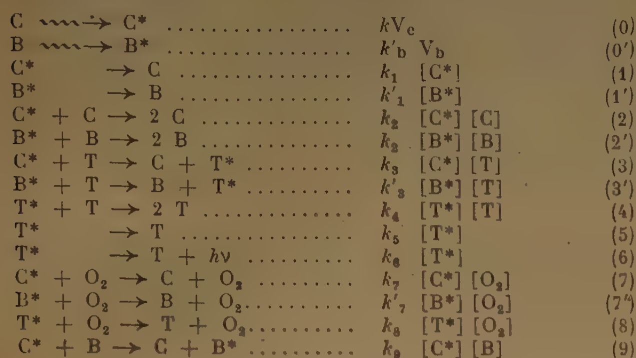


Fig. 3 *a*. — Luminescence des mélanges de cyclohexane et *p*-terphényle.
○ solutions dégazées.
◑ solutions saturées d'air.

En commençant ce travail, nous nous attendions à trouver le type de courbe présenté par le mélange ternaire (c'est-à-dire en l'absence d'oxygène) tel qu'on le voit sur la figure 4. Le phénomène inattendu, qui est le sujet principal de la discussion qui suit, c'est le minimum que présente la courbe du système quaternaire.

Le schéma cinétique de Kallmann et Furst pour un système binaire peut être généralisé de manière très simple au système quaternaire cyclohexane-benzène-*p*-terphényle-oxygène. Soit C le cyclohexane, B le benzène, T le *p*-terphényle, C, B et T leurs

états excités et V_C et V_B étant les fractions de volume de C et B, on a :



$C \rightsquigarrow C^*$	kV_c	(0)
$B \rightsquigarrow B^*$	$k'_b\ V_b$	(0′)
$C^* \rightarrow C$	$k_1\ [C^*]$	(1)
$B^* \rightarrow B$	$k'_1\ [B^*]$	(1′)
$C^* + C \rightarrow 2\ C$	$k_2\ [C^*]\ [C]$	(2)
$B^* + B \rightarrow 2\ B$	$k_2\ [B^*]\ [B]$	(2′)
$C^* + T \rightarrow C + T^*$	$k_3\ [C^*]\ [T]$	(3)
$B^* + T \rightarrow B + T^*$	$k'_3\ [B^*]\ [T]$	(3′)
$T^* + T \rightarrow 2\ T$	$k_4\ [T^*]\ [T]$	(4)
$T^* \rightarrow T$	$k_5\ [T^*]$	(5)
$T^* \rightarrow T + h\nu$	$k_6\ [T^*]$	(6)
$C^* + O_2 \rightarrow C + O_2$	$k_7\ [C^*]\ [O_2]$	(7)
$B^* + O_2 \rightarrow B + O_2$..........	$k'_7\ [B^*]\ [O_2]$	(7′)
$T^* + O_2 \rightarrow T + O_2$..........	$k_8\ [T^*]\ [O_2]$	(8)
$C^* + B \rightarrow C + B^*$	$k_9\ [C^*]\ [B]$	(9)

Le schéma précédent est trop simplifié. En effet, les excitations et les ionisations contribuent probablement toutes les deux au processus d'ensemble. Il serait aussi raisonnable d'imaginer l'existence de plus d'un état excité pour chaque composant. Cependant, il n'est pas certain que tous ces états doivent être considérés dans le schéma cinétique et il est même possible qu'un seul état excité, celui du *p*-terphényle par exemple, ait une importance quelconque. Le seul moyen d'approche à la théorie est cependant le plus simple.

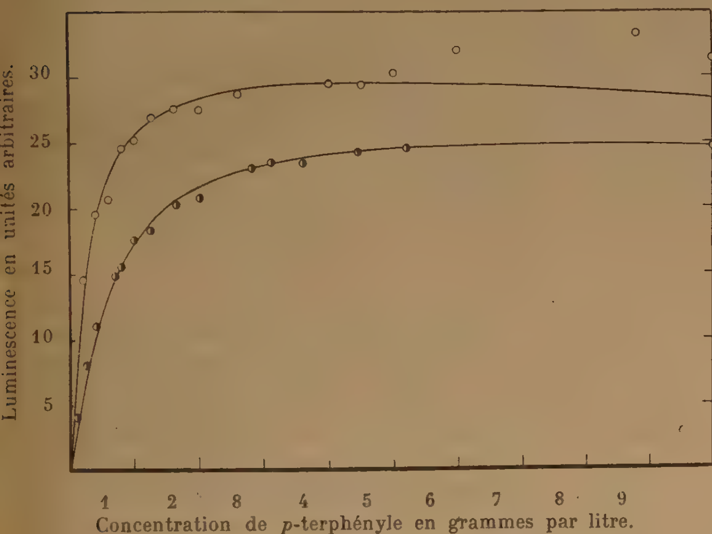


Fig. 3 *b*. — Luminescence des mélanges benzène-*p*-terphényle.
○ solutions dégazées.
◑ solutions saturées d'air.

2. *Détermination des constantes d'extinction.* — En admettant un état stationnaire pour tous les composés excités, il résulte des équations (1) à (9) que l'intensité de luminescence du mélange est donné par :

$$I = \left\{ \frac{k_6\ k_3\ k\ [T]\ V_c}{k_1 + k_2\ \delta_c\ V_c + k_3\ [T] + k_7\ [O_2] + k_9\ \delta_b\ V_b} + \frac{k_6\ k'_3\ k'\ [T]\ V_b}{k'_1 + k'_2\ \delta_b\ V_b + k'_3\ [T] + k'_7\ [O_2]} + \frac{k_6\ k'_3\ k\ [T]\ k_9\ \delta_b\ V_c\ V_b}{(k_1 + k_2\ \delta_c\ V_c + k_3[T] + k_7[O_2] + k_9\ \delta_b\ V_b)(k'_1 + k'_2\ \delta_b\ V_b + k'_3[T] + k'_7\ [O_2])} \right\} \times (k_5\ k_6 + k_4\ [T] + k_8[O_2])^{-1} \quad (1)$$

où le facteur de proportionnalité reliant l'intensité de luminescence absolue de la solution aux unités arbitraires est incorporé dans les constantes k ou k' et δ_c et δ_b sont les densités molaires (mol.l^{-1}) de C pur et de B pur respectivement.

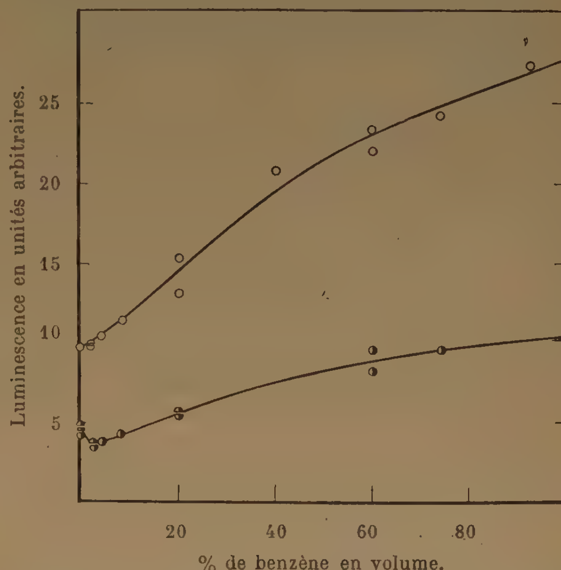


Fig. 4. — Luminescence des mélanges de benzène et de cyclohexane contenant une fraction molaire constante de *p*-terphényle ($6{,}1 \cdot 10^{-4}$).
○ solutions dégazées.
◑ solutions contenant 66 cm de O_2.

Dans le cas d'un seul solvant ($V_i = 1$, $V_j = 0$), l'équation (1) se réduit à sa forme générale :

$$I = \frac{k_6\ k_3\ k\ [T]}{(k_1 + k_2\delta_1 + k_3[T] + k_7[O_2])\ (k_5 + k_6 + k_4[T] + k_8[O_2])} \quad (2)$$

Si I_0 est l'intensité de luminescence du mélange solvant-*p*-terphényle en absence d'oxygène, l'équation (2) devient :

$I_0/I = (1 + \gamma_1\,[O_2])\ (1 + \gamma_2\,[O_2])$
où $\gamma_1 = k_7/(k_1 + k_2\,\delta + k_3\,[T])$ et $\gamma_2 = k_8/(k_5 + k_6 + k_4\,[T])$. *(3)*

Les valeurs de γ_1 et γ_2 ont été calculées d'après les données des figures 5 *a* et 5 *b* qui représentent la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration d'oxygène pour des solutions de *p*-terphényle dans les solvants simples.

Dans le cas du cyclohexane, l'absence d'une déviation nette de la droite semble indiquer que

γ_1 ou γ_2 est négligeable jusqu'à des concentrations en oxygène d'au moins 2.10^{-2} M.

Si la luminescence est due en partie au rayonnement de Cerenkov et à la fluorescence d'une impureté désactivable, on devrait obtenir en portant $I_0/(I_0 - I)$ en fonction de $[O_2]^{-1}$, l'aspect représenté

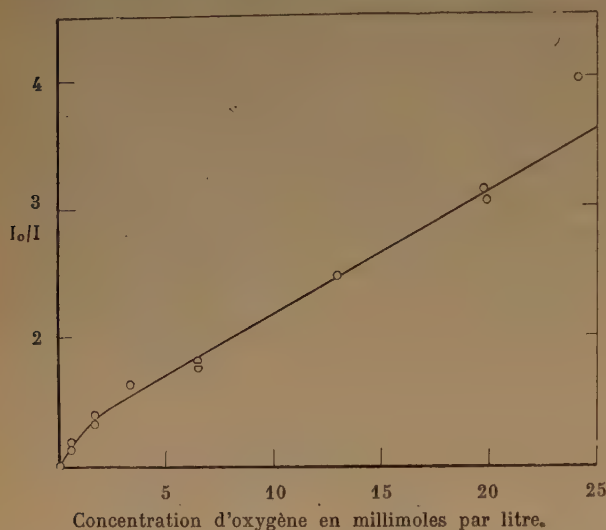


Fig. 5 *a*. — Luminescence du cyclohexane contenant une fraction molaire de 6, $1\text{-}10^{-4}$ de *p*-terphényle. I_0 = 9,89 unités.

sur la figure 6. Le rapport de l'ordonnée à l'origine à la pente donne la valeur de γ caractéristique du système cyclohexane *p*-terphényle. Pour le benzène, les valeurs de γ_1 et γ_2 ont été obtenues d'après la figure 7. On peut montrer de manière très simple

I^0 = 27, 67 unités.

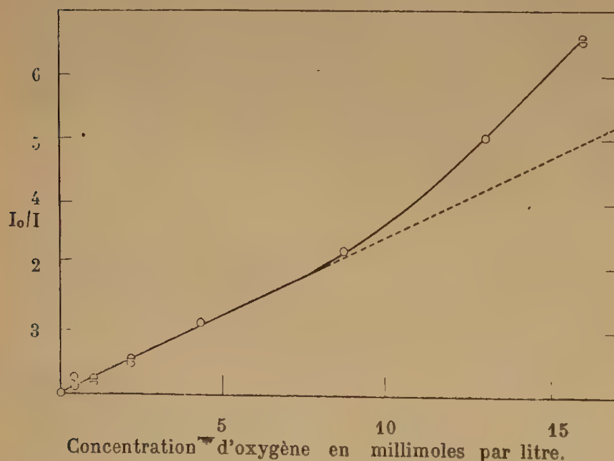


Fig. 5 *b*. — Luminescence du mélange benzène-*p*-terphényle en fonction de la concentration en oxygène. Teneur en *p*-terphényle 6,1.10^{-4} moles.

d'après l'équation (3) que $\gamma_1 . \gamma_2$ est donné par la pente de la droite de la figure 7 et que $\gamma_1 + \gamma_2$ est donné par l'ordonnée à l'origine. En raison de la symétrie de l'équation (3) en γ_1 et γ_2, on peut seulement dire que pour le cyclohexane :

$$\gamma_1 ; \gamma_2 = 140 \pm 15 ; 0.0 \pm 3 \text{ litres.mole}^{-1}$$

et pour le benzène :

$$\gamma'_1 ; \gamma'_2 = 177 \pm 8 ; 43 \pm 7 \text{ litres.mole}^{-1}$$

3. *Paramètres caractéristiques de la luminescence.* — L'équation (2) peut également se mettre sous la forme :

$$I = P [T]/(Q + [T])(R + [T])$$

où $P = k_6 k/k_4$ $Q = (k_1 + k_2 \delta + k_7 [O_2])/k_3$

et $R = (k_5 + k_6 + k_8 [O_2])/k_4$ (4)

Les valeurs de P, Q et R pour les solutions équilibrées à l'air et désoxygénées dans le cyclohexane et le benzène peuvent être calculées à partir des

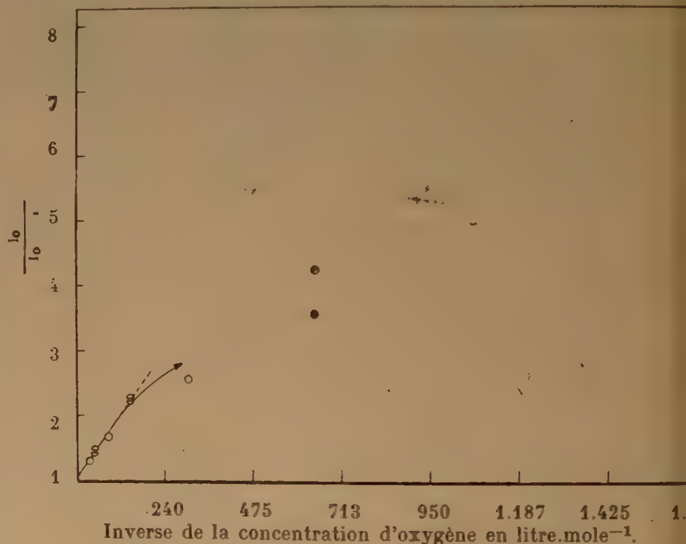


Fig. 6. — Variation de $\frac{I_0}{I_0 - I}$ en fonction de la concentration en oxygène pour une solution de cyclohexane contenant 6,1.10^{-4} de *p*-terphényle (en fractions molaires).

données des figures 3 *a* et 3 *b*. Le tableau I donne les valeurs de P, Q et R [20] utilisées pour calculer les courbes de la figure 3 *b*.

Tableau I

Valeurs de P', Q' et R' en moles.l^{-1} pour le benzène [21]

O_2, M	P'	Q'	R'
1.43×10^{-3}	10	3.0×10^{-3}	0.336
0	10	1.2×10^{-3}	.30

Il est inutile d'essayer de tenter un calcul analogue pour les solutions de cyclohexane, puisque dans l'étroit domaine de concentration où l'expérience est possible, les courbes n'ont pas une courbure suffisante, en dehors des limites d'erreurs, pour permettre de définir P et R séparément. En portant

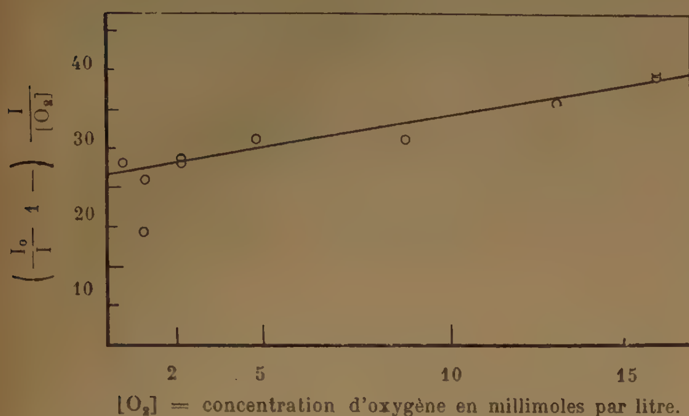


Fig. 7. — Luminescence d'une solution de benzène contenant $6{,}1.10^{-4}$ de *p*-terphényle (en fractions molaires).

l'inverse de l'équation (4) pour $[T]/R \ll 1$; c'est-à-dire :

$$\frac{1}{I} = \left(\frac{Q}{P/R}\right)\frac{1}{[T]} + \frac{1}{P/R} \qquad (5)$$

On obtient une droite qui permet de déduire les valeurs données dans le tableau II. Il apparaît une anomalie.

Tableau II

Valeurs de Q en moles.l^{-1} et de R/P pour le cyclohexane

O_2, M	Q	R/P
2.20×10^{-3}	4.8×10^{-3}	.08
0	13×10^{-3}	.03

Les valeurs de Q sont en contradiction avec sa définition ; ces valeurs devraient croître avec la concentration d'oxygène. Si l'on admet que les résultats précédents sont corrects, l'explication la plus plausible est que le schéma cinétique pour la luminescence est par trop simplifié.

Une remarque analogue peut être faite sur les résultats obtenus avec le benzène. Il n'a pas été possible d'ajuster l'équation (4) de manière à rendre compte de la bosse de la courbe de la figure 3 *b*. Il apparaît donc de façon encore plus frappante que dans le cyclohexane, que le schéma cinétique simplifié ne convient pas pour les concentrations élevées de *p*-terphényle dans les solutions désoxygénées.

4. *Quelques corrélations.* — Des valeurs de Q' obtenues dans les deux solutions de benzène, il est possible de déduire γ'_1 et γ'_2 :

$$\left.\begin{aligned}\gamma'_1 &= (Q' - Q'_0)/[O_2]\,(Q'_0 + [T]) = 1{,}5_7 \times 10^2 \text{ l.mol}^{-1}\\ \gamma'_2 &= (R' - R'_0)/[O_2]\,(R'_0 + [T]) = 84 \text{ l.mol}^{-1}\end{aligned}\right\}$$

où Q'_0 et R'_0 représentent les valeurs de Q' et R' respectivement en absence d'oxygène, [T] est la concentration de *p*-terphényle dans les expériences dans lesquelles γ'_1 était mesuré ($6{,}88.10^{-3}$ M), et $[O_2]$ est la concentration de l'oxygène dans les solutions de benzène équilibrées à l'air ($1{,}43.10^{-3}$ M). La valeur de γ'_1 est en bon accord avec la plus grande des deux constantes (c'est-à-dire $1{,}7_7.10^2$ l.mol^{-1}) déduite du graphique de la figure 7. L'accord de γ'_2 avec la plus petite constante (c'est-à-dire 43 ± 7 l.mol^{-1}) est moins satisfaisant.

5. *Mécanisme.* — Ce travail a été entrepris avec l'espoir que les résultats trouvés permettraient de tirer une conclusion univoque sur la contribution des transferts d'énergie dans la radiolyse des systèmes liquides. Malheureusement, à l'heure actuelle, aucune conclusion définitive ne peut être tirée de ces expériences ; par ailleurs, rien n'a encore été trouvé qui soit en désaccord avec l'opinion exprimée antérieurement dans ce laboratoire que le transfert d'énergie est un facteur important dans le phénomène de protection tout au moins dans certains liquides. L'interprétation des résultats est compliquée par la complexité même de la chimie des radiations. Il faut reconnaître que le schéma cinétique du paragraphe 3.1 était trop simplifié. Bien qu'une participation des états d'excitation supérieurs soit possible dans les processus de fluorescence, il ne faut pas oublier que le rôle joué par les ions et les électrons qui les accompagnent peut être fort complexe. Le mécanisme de capture des électrons et de neutralisation et aussi certaines propriétés particulières des entités mises en jeu (en particulier l'oxygène) ne doivent pas être négligés dans de tels processus. Un essai pour simplifier l'interprétation en admettant provisoirement que de tels facteurs jouent un rôle secondaire, conduit immédiatement à des anomalies et à des contradictions.

L'équation (1) contient un grand nombre de paramètres ajustables ; une équation basée sur un schéma cinétique plus complet et plus détaillé en contiendrait un nombre encore plus grand. Les valeurs de ces paramètres peuvent être ajustées pour vérifier pratiquement n'importe quelle forme de courbe; aussi n'importe quel mécanisme que l'on proposera

pour rendre compte du minimum de luminescence sur la courbe du système quaternaire pourra donner un bon accord avec les expériences.

N'ayant pas de meilleure base de discussion, nous remarquerons que BURTON et PATRICK ont déjà donné des arguments chimiques pour indiquer que $k_9 > 0$. On peut montrer que la réaction (9) contribue à l'existence du minimum seulement dans le cas où γ_2 (et non γ_1) est voisin de 140. Des études ultérieures sur les facteurs influençant les valeurs de γ_1 et γ_2 sont encore nécessaires pour préciser le rôle et l'importance possible de la réaction (9).

BIBLIOGRAPHIE

(1) MANION J. P. et BURTON M. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 560.
(2) BURTON M. et PATRICK W. N. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 421.
(3) PATRICK W. N. et BURTON M. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 424. — Dans ce travail, le rendement de D_2 dans un mélange C_6D_6-cyclohexane semblait suivre exactement la loi des moyennes. Ce résultat n'a pas été interprété.
(4) MAGÉE J. L. et BURTON M. — *J. Am. chem. Soc.*, 1951, **73**, 523.
(5) FOERSTER T. — *Ann. Phys.*, 1948, **2**, 55.
(6) FRANCK et J. LIVINGSTON R. — *Rev. Modern. Phys.*, 1949, **21**, 505.
(7) KALLMANN H. et FURST M. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 857.
(8) KALLMANN H. et FURST M. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 853.
(9) FURST M. et KALLMANN H. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 816.
(10) HARRISON F. B. et REYNOLDS G. T. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 732.
(11) COHEN S. G. et WEINREB. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1117.
(12) FURST M. et KALLMANN H. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 503.
(13) PRINGSHEIM P. — *Fluorescence and Phosphorescence.* Interscience Publishers Inc., New-York, 1949, pp. 332-338.
(14) WOJCIECHOWSKI M. — *J. Research Natl. Bur. Stand.*, 1937, **19**, 347.
(15) EGLOFF G. — *Physical constants of hydrocarbons.* Vol. II, Reinhold Publishing Company, New-York, 1950, p. 78.
(16) La solubilité de l'oxygène dans le benzène sous une atmosphère et à 20° était prise égale à $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ moles.l^{-1} d'après *International critical Tables.* La solubilité de l'oxygène dans le cyclohexane sous 1 atm. et à 20° C était prise égale à $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ moles.l^{-1} en interpolant les données de HILDEBRAND J. H. (*Solubility*, 2e édition Reinhold Public. Co, New-York, 1936, p. 134).
(17) Spécification du fabricant : réponse spectrale de 3.000 à 6.000 Å avec une sensibilité maximum de 2.230 μA/μ watt à 4.000 ± 500 Å et sous 750 volts.
(18) Le *p*-terphényle ne protège pas le benzène d'une décomposition radiolytique. Deux interprétations de ces faits peuvent être proposés : *a)* la quantité d'énergie transmise dans le processus de luminescence est relativement négligeable ; *b)* les états excités du benzène par lesquels se fait le transfert d'énergie au *p*-terphényle avec émission de luminescence ne contribuent ni directement niindirectement à la décomposition (cf. REID C. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1947).
(19) Pour ce système, on a soustrait de l'intensité de luminescence totale la luminescence obtenue avec une concentration nulle de *p*-terphényle. Il en résulte que l'on élimine ainsi le rayonnement de CERENKOV et la luminescence due aux traces d'impuretés (et aussi du cyclohexane lui-même).
(20) Etant donné la symétrie de l'équation (4) en Q et R il est impossible d'assigner *a priori* des valeurs spécifiques à ces deux constantes. Cependant, KALLMANN et FURST (9) ont montré (par une étude d'un grand nombre de couples de solvants-soluté) que la plus petite des constantes se rapporte davantage au solvant et la plus grande au soluté. En conséquence, nous avons identifié la plus petite constante avec Q.
(21) Pour des solutions équilibrées à l'air (c'est-à-dire (O_2) = $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ M), KALLMANN et FURST ont trouvé pour Q' et R' les valeurs plus petites $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol/l et 0,22 mol/l respectivement.

DISCUSSION

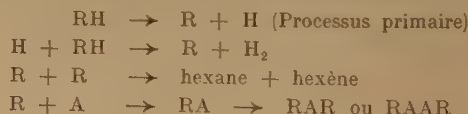
M. Miller. — Je voudrais mentionner brièvement un travail effectué dans notre laboratoire par M. KRENZ sur les effets des rayons γ du ^{60}CO sur le système hexane liquide-anthracène. Dans l'hexane liquide désaéré et soigneusement purifié, les principaux produits d'irradiation et leurs rendements observés sont les suivants :

$$G\,(H_2) = 4{,}9 \pm 0{,}2$$
$$G\,(CH_4) = 0{,}4 \pm 0{,}1$$
$$G\,(C_2H_6) = 0{,}7 \pm 0{,}1$$

Les hydrocarbures en C_3 et C_4 sont en quantité bien plus faible. Il a été prouvé qu'on obtenait aussi des composés insaturés, vu l'accroissement de l'absorption aux longueurs d'onde légèrement supérieure à 2.000 Å.

L'addition d'anthracène en quantité suffisante pour produire une forte luminescence ne crée aucune modification dans le cours de cette décompostiion. Il est certain que l'anthracène est lui-même attaqué comme le montre la diminution de son absorption caractéristique, jointe à l'accroissement de l'absorption benzénique entre 2.000 et 2.500 Å qui peut être due au moins en partie à la formation de dianthracène.

Les résultats globaux peuvent être expliqués de façon satisfaisante par un mécanisme du type ci-dessous :



$$RH \rightarrow R + H \text{ (Processus primaire)}$$
$$H + RH \rightarrow R + H_2$$
$$R + R \rightarrow \text{hexane} + \text{hexène}$$
$$R + A \rightarrow RA \rightarrow RAR \text{ ou } RAAR$$

où R représente un radical hexyle et A une molécule d'anthracène.

Il est clair que dans le cas de l'hexane, l'addition d'un soluté fluorescent n'a aucune action protectrice sur le solvant malgré l'apport simultané d'une énergie considérable par les molécules du soluté. Il est intéressant de remarquer que ce fait se produit malgré l'absence dans l'hexane d'états singlets faiblement excités et de longue durée de vie, susceptibles par conséquent de transférer de l'énergie au soluté.

On ne comprend pas encore clairement le mécanisme d'activation du soluté, mais il est certain qu'on peut s'attendre à voir jouer aux électrons lents un rôle plus important dans ce cas que dans celui des solvants benzéniques dont les niveaux d'énergie les plus bas recouvrent ceux des solutés fluorescents utilisés.

M. Magat. — Je voudrais d'abord demander à M. Miller s'il a déterminé aussi le G pour la formation du propane, les ions $C_3H_7^+$ étant les plus abondants dans le spectre de masse de l'hexane.

D'autre part, je voudrais demander si quelqu'un, parmi les personnes présentes, a connaissance d'expériences faites pour rechercher la fluorescence du benzène liquide pendant l'irradiation de ce corps par des rayonnements ionisants ne donnant pas lieu à l'effet Cerenkov. Les expériences de M. Leach dans notre laboratoire ont montré que le benzène à l'état gazeux bombardé par des électrons émet un spectre correspondant à la molécule non dissociée, tandis que MM. Leach et Lanuza n'ont pas pu observer de spectre d'émission du CCl_4.

M. Stein. — En ce qui concerne la travail de Krenz et Miller, les produits formés à partir de l'anthracène et présentant un spectre benzénique ne peuvent-ils comprendre le dianthracène?

En ce qui concerne la fluorescence de telles solutions, j'aimerais attirer l'attention sur le travail récent de S. G. Cohen et Weinret dans le *Physical Review*, qui a montré l'absence de fluorescence.

M. Hering. — Les phosphores plastiques utilisés pour les comptages par scintillation présentent un exemple très net de transfert d'énergie à courte distance par un mécanisme autre que d'émission et d'absorption lumineuse. En effet, dans le polystyrolène contenant en solution du tétraphénylbutadiène (T.P.B.) excité par des radiations ionisantes, on n'a émission que du spectre de fluorescence du T.P.B., à l'exclusion de celui du polystyrolène. Les spectres de fluorescence du polystyrolène et d'absorption du T.P.B. se recouvrant d'une manière assez complète, on pouvait imaginer un mécanisme de transfert d'énergie du polystyrolène au T.P.B. par fluorescence du premier et absorption de ce rayonnement par le second.

Mais lorsque la concentration en T.P.B. est faible, le calcul montre, compte tenu des coefficients d'absorption connus du T.P.B., qu'en excitant dans un bloc de phosphore plastique une couche très superficielle par un moyen approprié (particules α, rayonnement de 2.537 Å très fortement absorbé par le polystyrolène) le bloc devrait émettre sur une profondeur de plusieurs centimètres. En fait, il ne s'illumine que dans la zone très superficielle correspondant au parcours des α ou des photons excitateurs. Le transfert d'énergie du polystyrolène au T.P.B. se fait donc par un mécanisme agissant à courte distance (L. Pichat, P. Pesteil, J. Clément : *J. Chim. phys.* 1953, **50**, 36).

M. Gordon. — Voici une réponse à la remarque de M. Magat sur la fluorescence du benzène irradié aux électrons rapides et aux rayons γ. L'observation de la fluorescence du benzène irradié aux électrons rapides se complique du fait de son rendement élevé en radiation de Cerenkov. Le benzène irradié aux rayons du ^{60}Co ne montre aucune fluorescence dans le visible, mais cela n'exclut évidemment pas une fluorescence qu'on pourrait attendre dans l'ultra-violet.

M. Bonet-Maury. — Dans mon laboratoire, M. Patti a étudié l'irradiation des substances colorées et fluorescentes comme l'uramine S et l'éosine.

En présence d'oxygène, l'irradiation par les rayons X fait disparaître simultanément la coloration et la fluorescence des deux colorants ; en l'absence d'oxygène la fluorescence disparaît seule, la coloration paraissant très peu modifiée.

L'analyse des produits d'irradiation par spectrophotométrie et électrophorèse montre la disparition de la molécule colorée initiale et l'apparition de deux molécules colorées, mais non fluorescentes donnant une coloration très voisine de celle du colorant initial.

En l'absence d'oxygène, il y a donc simultanément destruction de la molécule colorée fluorescente et synthèse de nouvelles molécules colorées, mais non fluorescentes.

L'acide picrique donne également naissance par irradiation a des molécules colorées nouvelles, qui ont été séparées par chromatographie sur papier.

M. Magat. — M. Alexander vient de me signaler que Rajewski a étudié le spectre d'émission du benzène irradié et a trouvé que seulement $1/10^4$ de l'énergie absorbée est réémise dans l'ultra-violet proche. Ce résultat oblige à se poser la question : qu'est-ce que deviennent 50 % de l'énergie absorbée par ce corps, car moins de 50 % de cette énergie est utilisée pour la production d'ions et de radicaux. Ce pourcentage est beaucoup plus faible que dans d'autres composés et j'ai pensé que le reste était réémis sous forme de rayonnement U.V. Evidemment il n'est pas impossible qu'une grosse partie de l'émission ait lieu dans la bande de résonance du benzène 1.850 Å, et ait ainsi échappé à Rajewski.

M. Magee. — Le fait qu'on ne retrouve l'énergie absorbée dans le benzène irradié par les rayonnements ionisants, ni sous forme de réaction chimique ni de radiation émise ne m'a jamais troublé. Le sort de l'énergie absorbée ne dépend que des divers processus compétitifs par lesquels elle se transforme et se dégrade. Dans les molécules asymétriques il y a généralement une forte tendance à la dissociation en radicaux. Dans le benzène, qui est très symétrique, il y a une faible tendance à la dissociation et par suite il reste un temps suffisant pour que l'excitation électronique puisse se convertir en chaleur. Il est vrai que la nature détaillée des processus de conversion n'a pas été discutée.

M. Weiss. — Je voudrais féliciter M. Burton pour ce beau travail expérimental dans un domaine où nous n'avons jusqu'à présent que très peu de données expérimentales. Cependant je voudrais dire, en ce qui concerne la théorie que je suis plutôt sceptique quant à la possibilité d'utiliser *dans chaque cas* l'hypothèse du transfert d'énergie d'excitation entre une molécule excitée du solvant et le soluté.

Il y a certes les cas de fluorescence sensibilisée en solution comme l'ont étudié F. Perrin et plus récemment Fœrster, cependant il ressort clairement du travail de ces auteurs que ces transferts d'énergie ne peuvent se produire que si les spectres d'absorption des molécules considérées présentent une région de recouvrement bien définie. Ce n'est pas le cas par exemple dans le système hexane-anthracène et bien d'autres encore.

Je pense qu'avant de supposer un tel transfert d'énergie, on doit être absolument sûr que les conditions nécessaires pour un tel processus existent réellement. Comme je l'ai souligné dans ma communication au présent congrès, l'excitation des molécules du soluté par les électrons secondaires, produits par les rayonnements ionisants, est un processus qui mérite une attention très sérieuse et nous espérons pouvoir présenter des preuves expérimentales plus directes de cette hypothèse dans une publication à paraître prochainement.

M. Burton. — En réponse à M. Miller : Le travail de M. Krenz paraît très intéressant et je suis impatient de le lire. Je noterai que nous avons évité jusqu'ici quelques difficultés assez évidentes en ne faisant pas d'études de luminescence avec l'anthracène. Quant à l'application à notre travail des résultats de M. Krenz sur les effets du rayonnement sur le corps luminescent, j'indiquerai que, dans notre travail avec le rayonnement d'une source de 5 mc de ^{60}Co, pendant des temps inférieurs à 15 s., aucun effet chimique des rayonnements ne pouvait être détectable ni significatif. Ce point a été établi.

En réponse à M. Weiss. : Sans aucun doute la meilleure condition de transfert d'énergie entre les molécules est la

résonance entre les états considérés. De tels transferts d'énergie sont également limités par les restrictions de Franck-Condon habituelles ; les relations d'énergie potentielles sont plutôt claires. Dans le système cyclohexane-benzène, le niveau de ce dernier est assez haut. La probabilité de transition est augmentée du fait que les paramètres de configuration des états, même très excités, ne sont pas très différents de ceux de l'état fondamental. Donc, en ce qui concerne le benzène, le principe de Frank-Condon ne restreint pas beaucoup le transfert d'énergie.

En réponse à MM. Magat et Stein : Comme l'a indiqué M. Gordon, l'observation de la luminescence induite par les rayonnements de haute énergie dans le benzène pur est rendue difficile par l'existence d'un fond continu relativement important de radiation de Cerenkov. M. Ghormley, d'Oak Ridge, a examiné la luminescence du benzène pur et de l'eau pure. Le rayonnement est pratiquement identique dans les deux cas, ce qui confirme l'importance relativement grande du fond continu de rayonnement Cerenkov. Remarquons que la quantité d'énergie émise sous forme de luminescence par le benzène additionné de *p*-terphényle ne dépasse pas 2 % de l'énergie absorbée. En absence de *p*-terphényle, la fraction d'énergie réémise est bien plus faible. Un facteur qui empêche la réémission de l'énergie par la luminescence est le fait que parmi les états excités en question, nombreux sont ceux qui sont optiquement interdits et ne peuvent, par conséquent perdre par luminescence l'énergie absorbée.

Quelques-unes des raisons de la stabilité du benzène irradié proviennent des faits suivants :

a) Les paramètres de configuration de chaque état excité sont très voisins de ceux de l'état fondamental. Ainsi tout processus d'excitation conduit à un état dont le niveau de vibration est très faiblement excité. Un tel niveau est bien inférieur au niveau de dissociation de l'état en question.

b) L'état excité est très souvent atteint par un chemin optiquement interdit et ne peut perdre son énergie par une émission de luminescence.

c) L'état excité perdra tout excès (relativement faible) d'énergie de vibration par des collisions désactivantes ; puis il demeure jusqu'à ce qu'il se transforme par conversion interne en un niveau de vibration très excité d'un état électronique plus bas (les paramètres de configuration sont approximativement les mêmes). Par la suite les collisions désactivantes interviennent à nouveau et ainsi de suite jusqu'au niveau électronique fondamental. La plus grande partie de l'excès d'énergie est dissipée en chaleur, mais il se peut (si la molécule a une assez longue durée de vie), que la stabilisation se fasse par luminescence.

M. Charlesby. — Si le comportement du noyau benzénique dans l'irradiation dépend essentiellement de sa structure symétrique, on devrait observer une modification importante par substitution des chaînes latérales. Le polystyrolène est très résistant aux rayonnements, mais cette résistance est très affaiblie dans les polymères possédant un groupe méthyle dans le noyau benzénique, comme le polyméthylstyrolène.

M. Stein. — Il est certain que l'absence de fluorescence dans le benzène irradié représente une différence avec l'état gazeux. L'énergie d'excitation se dégrade en chaleur. On ne peut expliquer cela par la symétrie rigoureuse des états excités et la raison doit être qu'à l'état liquide (et aussi dans les composés aromatiques cristallisés) il y a de fortes intéractions entre les molécules dont les états excités présentent des transitions électroniques couplées avec des vibrations asymétriques. Le rôle de telles transitions a récemment été discuté par D. P. Croix (*J. Chem. Soc.*) et Fox et Schnepp (*Phys. Rev.*).

LES EFFETS DU RAYONNEMENT GAMMA SUR LA CHLORURATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

par David E. HARMER, Joseph J. MARTIN et Leigh C. ANDERSON

University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, U. S. A.

(Traduit par Mlle A. Kellman)

Manuscrit reçu le 27-4-55

SOMMAIRE

Il est bien connu que les radiations ultraviolettes favorisent l'addition du chlore sur le noyau du benzène. En présence d'intenses radiations γ des sources de Co 60 de 0,3 et 3,0 kilocuries utilisées dans ce travail, la réaction s'est effectuée à une vitesse si élevée qu'il a été nécessaire de diluer le mélange réagissant avec du tétrachlorure de carbone et d'opérer avec un refroidissement très efficace afin de maintenir le contrôle de la réaction.

Le chlore peut réagir avec le toluène de trois manières : 1. par substitution de l'hydrogène sur le noyau ; 2. par substitution de l'hydrogène sur la chaîne latérale et 3. par saturation du noyau aromatique par addition de trois molécules d'halogène ; cette dernière réaction est pratiquement inconnue dans la littérature, cependant en présence des radiations γ, le chlore se fixe sur le noyau en quantité plus grande qu'il ne se substitue sur la chaîne latérale. La vitesse de réaction de la substitution semble varier avec la racine carrée de l'intensité du rayonnement pour des intensités variant entre 7,9 et 28,4 kilorep par heure, tandis que la vitesse d'addition augmente un peu plus rapidement avec l'intensité ; la réaction d'addition semble donc être favorisée par l'emploi d'intensités élevées.

Les données des essais dans lesquels le chlore était dilué par de l'azote purifié indiquent que la réaction d'addition dépend du carré de la concentration du chlore, et la réaction de substitution de sa racine carrée.

Il semble que les processus d'activation qui apparaissent dans les réactions ci-dessus avec les radiations doivent être absolument différents de ceux obtenus avec des radiations ultra-violettes. Les valeurs de G (molécules ayant réagi par 100 eV d'énergie γ absorbée) ont été trouvées être de l'ordre de 85.000 pour le benzène, 17.000 pour le toluène et 43.000 pour le chlorobenzène. Le chlorure de benzyle pur, le chlorure de benzal ($\alpha\alpha$-dichlorotoluène) et le trichlorure de benzyle ne fixent pas de chlore dans les conditions utilisées pour le toluène pur, et s'ils sont présents, inhibent fortement l'addition de chlore sur le benzène ou sur le toluène.

Le Laboratoire des produits de fission de l'Université de Michigan fut fondé en 1951 par la Commission de l'Energie Atomique des Etats-Unis et l'Université en vue de trouver des utilisations pour les produits radioactifs des réacteurs nucléaires, inutilisés jusqu'à présent. Le fonctionnement des réacteurs nucléaires tels que ceux que l'on emploie dans la production du plutonium a produit de grandes quantités de produits de fission radioactifs. On ne peut se débarrasser de ces substances comme des rebuts industriels ordinaires, à cause du danger de contaminer l'air, les approvisionnements d'eau et la nourriture par des poisons radioactifs. Actuellement, aux Etats-Unis, ces produits de fission sont mis en réserve sous terre en solution diluée. Quand des applications auront été trouvées et des techniques appropriées établies pour leur manipulation et usage, ils deviendront sans aucun doute utilisables pour les laboratoires et les industries. Puisque la radioactivité principale utilisable pour l'usage industriel provenant de ces produits de rebuts est la radiation γ, d'autres sources intenses de radiation γ ont été recherchées pour des buts expérimentaux jusqu'à ce que les produits de fission deviennent utilisables. Les sources doivent être faites rapidement et doivent avoir une demi-vie assez longue, afin d'éviter des réactivations trop fréquentes. Le cobalt -60 fut choisi dans ce but.

Les premières sources de cobalt -60 préparées par le Laboratoire National de Brookhaven consistaient en des cyclindres creux de cobalt ayant un diamètre intérieur d'environ 4 cm et une longueur d'environ 35 centimètres. Chaque cylindre, gainé d'aluminium était placé au centre d'un cylindre de plomb emboîté dans de l'acier inoxydable, d'approximativement 60 centimètres de diamètre et d'environ 90 centimètres de haut. Le déplacement d'un bouchon de plomb au sommet permettait d'introduire le récipient à irradier au centre du cylindre de cobalt radioactif. La puissance totale de la source envoyée à notre laboratoire était approximativement de trois cents curies et avec une demi-vie de 5,3 ans ; cette source a encore une activité de plus de 150 curies. Puisque la seule partie de la radiation totale qui peut être utilisée dans ce type de source est celle disponible au centre du cylindre, le type de récipient et la quantité de substance qui peuvent être étudiés en une fois sont très limités.

Un nouveau type de source de cobalt -60 fut conçu et installé dans nos laboratoires il y a environ deux ans. Une centaine de tiges de cobalt, chacune de 6 millimètres de diamètre et de 25 centimètres de long, gainées et mises dans un tube d'aluminium, furent activées dans le réacteur nucléaire canadien, à Chalk River, Canada. Les cent tiges avaient une activité initiale totale d'environ quatre kilocuries. Les tiges furent assemblées en deux cercles concentriques sur un support d'aluminium ayant environ quinze centimètres de diamètre intérieur. Le support est monté sur un ascenseur qui peut s'abaisser dans un puits rempli d'eau à une profondeur de 5 mètres et situé au centre de la salle d'irradiation. La figure 1 montre le montage. La salle d'irradiation, d'environ 3 mètres carrés, a des murs de béton d'environ 1,25 mètre d'épaisseur et un toit de béton épais. On y entre par une simple chicane et les expériences d'irradiation peuvent être suivies grâce à un système de miroirs sans que le personnel soit exposé aux radiations. La porte d'entrée de la salle d'irradiation peut être ouverte seulement quand la source est descendue dans le puits. A ce moment, il est sans danger de pénétrer par la chicane et d'installer l'équipement pour les réactions devant être étudiées. Originalement, des recherches sur l'effet des radiations sur la combinaison des gaz dans les moteurs à combustion interne ont été conduites par certains ingénieurs de notre équipe dans le cadre des programmes de recherches subventionnées par la

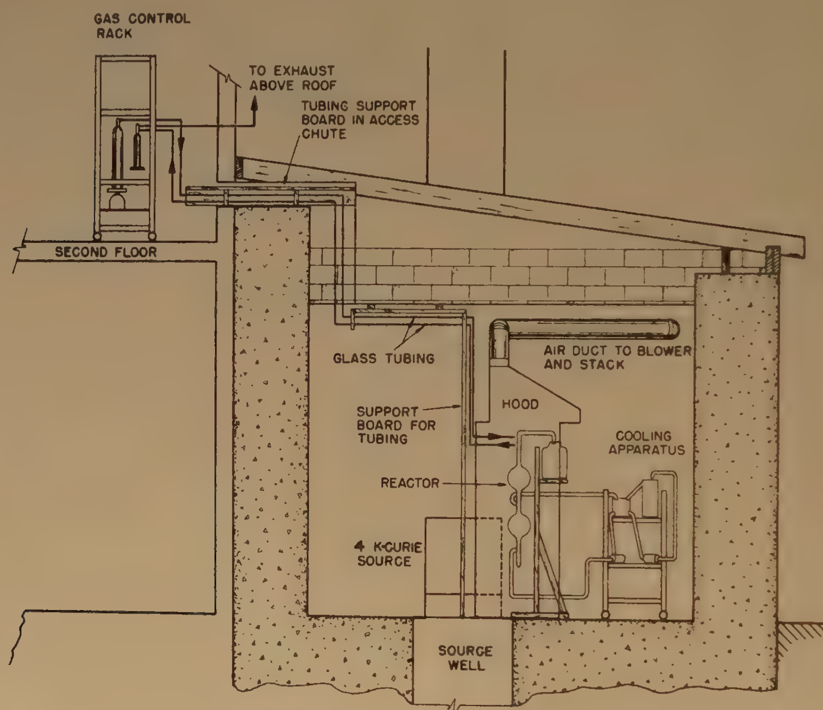


Fig. 1. — Diagramme montrant l'installation pour l'irradiation par les rayons γ.

Gas control rack : appareil de contrôle des gaz..
To exhaust above roof : vers l'aération sur le toit.
Tubing support board in access chute : support de tube.
Second floor : second étage.
Glass tubing : tubes de verre.
Air duct to blower and stack : conduite d'air vers le ventilateur.
Hood : hotte.
Support board for tubing : planche de support des tubes.
Cooling apparatus : installation de réfrigération.
Reactor : réacteur.
4K curie source : source de 4K curie.
Source well : puits de la source.

Commission de l'Energie Atomique et le Michigan Memorial Phoenix Project.

Dans le cadre de ces programmes, un travail considérable a été effectué aussi sur la stérilisation des aliments et des produits pharmaceutiques par un groupe de chercheurs dirigés par le professeur L. E. Brownell. Il est en dehors de l'objet de cette publication de discuter des problèmes ci-dessus, mais on signalera que quelques-uns des résultats obtenus sur le traitement des viandes et des légumes pourraient avoir un effet prononcé sur le stockage futur de ces aliments. Le reste des recherches fut exécuté par les auteurs de cet article et leurs assistants et comprenait l'étude de l'effet des radiations γ sur les réactions chimiques. Cet article présentera les résultats de quelques-unes des expériences effectuées dans ce dernier domaine.

La réaction entre le chlore et les composés aromatiques peut conduire à trois différents types de produits : substitution de l'hydrogène sur le noyau, substitution de l'hydrogène dans les groupes alkyles fixés sur le noyau et saturation du noyau aromatique par l'addition de trois molécules d'halogène. La substitution du noyau est favorisée par l'emploi de porteurs d'halogènes, notamment des sels de fer ([1]) et en présence de tels catalyseurs, la réaction se produit à des températures relativement basses. La substitution des chaînes latérales se produit dans le cas des benzènes alkyles et cette réaction est favorisée par l'emploi de rayonnements ultra-violets à des températures élevées ([2, 3]). Les rayonnements ultra-violets accélèrent l'addition sur le benzène ([4, 5]) et Loiseau ([6]) a montré que les rayons X favorisent aussi l'addition de chlore sur le benzène.

Au cours de l'été 1952, nous avons signalé à la Commission de l'Energie Atomique que lorsque l'on faisait passer du chlore dans du benzène en présence de rayonnements γ, on observait une réaction violente. Des analyses du mélange réactionnel et des gaz résiduels aussi bien que l'identification des produits de réaction ont montré que le produit principal était formé par l'addition du chlore sur le noyau benzénique. Quand on utilisait du benzène pur, la réaction se faisait si rapidement que le contrôle de la température était difficile et que la conduite du chlore gazeux se bouchait bientôt par un produit solide. Donc, la plupart des réactions avec le benzène furent effectuées dans des solutions de tétrachlorure de carbone et même dans les solutions diluées des réactifs ; la réaction était très rapide. Afin de comparer cette réaction avec d'autres dans le domaine de la chimie des radiations, une valeur approximative de G (nombre de molécules ayant réagi par une énergie de 100 eV absorbée par le système) fut calculée pour une expérience caractéristique utilisant des intensités calculées d'après l'étalonnage de la source au sulfate ferreux et en tenant compte dans le calcul de tout le volume de la réaction, la valeur de G était de l'ordre de 85.000.

La réaction du chlore avec le toluène a été étudiée avec les deux sources γ ; on a trouvé que deux réactions se produisaient : l'addition sur le noyau et la substitution sur la chaîne latérale. Le tableau I indique les points d'ébullition des produits à haut point d'ébullition qui furent obtenus.

Tableau I

Fractions à hauts points d'ébullition obtenues après redistillation des produits de la réaction entre le toluène et le chlore.

Temp. C°. à 0,1-0,2 mmHg	Volume ml.	Chlore %
98-111	29,4	68,6
111-115	18,4	69,6
112-120	18,0	70,5
120-125	3,1	—
125-135	10,0	70,7

La quantité théorique de chlore pour un produit provenant d'une addition de six chlores sur le toluène est de 69,78 % et les résultats des analyses de chlore cités dans le tableau sont très voisins de ce nombre. Par des calculs semblables à ceux utilisés pour les réactions du chlore et du benzène, on trouve pour G des valeurs de l'ordre de 14.000 à 18.000.

La valeur de G trouvée dans tous les cas est grande par rapport aux réactions radiochimiques ordinaires, citées dans la littérature. Elle indique, pour la réaction, une longueur de chaîne de l'ordre de 5.10^3 ou plus si l'on suppose que chaque ionisation primaire amorce une chaîne qui réagit complètement et uniquement pour donner un produit d'addition hexachloré. La présence d'une réaction de substitution appréciable indique que la longueur de la chaîne pour le processus de l'addition lui-même pourrait être beaucoup plus grande. Il est très intéressant de noter que les produits obtenus par la réaction du chlore sur le toluène liquide dans les conditions de température de notre salle, avec une activation par les rayons γ, diffèrent fortement de ceux obtenus par une activation ultra-violette du toluène liquide à haute température.

Des essais comparatifs en absence de radiations γ n'ont donné que de petites quantités de produits chlorés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le schéma de l'installation utilisée pour l'étude des vitesses de réaction entre le toluène et le chlore est donné par la figure 2. Le toluène pur est placé dans un récipient en verre indiqué sur la figure en bas et à droite. Il possède : 1) des tubes d'entrée et de sortie à travers lesquels peut circuler de l'azote avant et après le passage du chlore ; 2) une enveloppe en acier servant au refroidissement ; 3) des plateaux de verre provoquant le mélange et permettant le contrôle de la température d'une manière plus uniforme et un tube pouvant recevoir un thermocouple. Pour protéger la source au cas où l'appareil de verre serait brisé. Ce réfrigérant en acier est construit de manière à pouvoir capter les liquides corrosifs et tout le montage du réacteur est installé

Fig. 2. — Diagramme de l'équipement utilisé pour la détermination des vitesses de réaction entre le toluène et le chlore.

Line : arrivée de courant électrique.
L α N : Micromase Leeds et North.
Controller : contrôleur.
Double throw relay : relai bipolaire.
Knife heater : chauffe-eau.
Carbon tetra chloride chloroform dry ice : CCl_4-$CHCl_3$ neige carbonique.
Coolant : réfrigérant.
Intermittent pump : pompe intermittente.
Continuous pump : pompe continue.
Nitrogene cylinder : bouteille d'azote.
KOH pellets : pastilles de KOH.
Vacuum pump : pompe à vide.
Tail gaz manometer : manomètre pour gaz résiduel.
Vent to atmosphere : ventilateur vers l'atmosphère.
Analytical absorption bottle : flacon d'absorption pour analyse.
Bubbler bottles : barbotteurs.
NaOH solutions : solution de NaOH.
Surge bottle : détendeur.
Thermocouple leads : fils de thermocouple.
Thermocouple wells : emplacements pour thermocouples.
Thermocouple potentiometer : potentiomètre pour thermocouple.
Ground glass joints : rodages.
Rubber stopper : bouchon en caoutchouc.
Reactant solution : solution des réactifs.
Steel jacket : réfrigérant en acier.
Baffle plates : plaques de verre.
Cl_2 inlet : entrée de Cl_2.
Cobalt 60 : ^{60}Co.
Gamma Ray source : source de rayons gamma.
Inlet manometer : manomètre pour gaz entrant.
Line : ligne d'arrivée du courant.
Thermostat heater : chauffage du thermostat.
Stirving motor : moteur de l'agitation.
Thermostat leath : bain thermostatique.
Chlorine cylinder : bouteille de chlore.
Water jacket : enceinte d'eau.

sous une hotte adjacente à la source pour le cas où les vapeurs de chlore s'échapperaient du réacteur.

Le contrôle de la température est effectué par une circulation de méthanol froid ou d'eau à travers le réfrigérant. La température du liquide est contrôlée par un potentiomètre enregistreur pour thermocouple qui règle les périodes de l'action du chauffage ou des spirales de refroidissement. Les vitesses de réaction entre le chlore et le toluène ont été déterminées en mesurant la vitesse d'entrée du chlore dans le réacteur et la quantité de chlore et d'acide chlorhydrique trouvée dans les gaz de sortie pendant des périodes déterminées et connues après le début de l'irradiation. La quantité de chlore dans le gaz de sortie est mesurée par un débitmètre du type « Rotameter ». Ces instruments sont faits en pyrex avec des saphirs comme flotteurs et sont reliés en série de manière à ce que différentes vitesses d'écoulement puissent être utilisées.

Les débitmètres sont étalonnés avec de l'azote, de l'éthylène, du butane, du gaz carbonique et de l'éthane selon la relation de Martin [7].

Des échantillons de gaz sortant du réacteur étaient envoyés à travers des tubes à dispersion en verre fritté dans des solutions alcalines d'arsénite normalisées pendant des temps donnés, généralement une minute. En utilisant de l'arsénite de sodium 0,2 N dans de la potasse 3 N, on a trouvé que l'absorption du chlore contenu dans les gaz sortants était rapide et complète avec les vitesses d'écoulement utilisées dans ce travail. Pour l'analyse, l'excès d'arsénite était déterminé par titration à l'acide cérique dans une fraction acidifiée, la quantité de chlore libre dans le gaz étant obtenue par différence [8, 9, 10]. Une seconde fraction était acidifiée et les ions de chlore dosés suivant la méthode de titration de Volhard. Ainsi, le chlore libre et le chlore total étaient déterminés à partir d'un seul prélèvement.

La durée de l'irradiation était mesurée à partir du moment où la source des γ était sortie du puits jusqu'au milieu de la période de prélèvement de l'échantillon pour l'analyse. On faisait une correction pour le temps nécessaire au passage du gaz de l'appareil à réaction situé dans la salle d'irradiation à la bouteille d'absorption située dans le laboratoire. Les températures étaient repérées d'après l'enregistrement des indications du thermocouple : avant chaque expérience, le thermocouple de l'enregistreur était calibré avec de la glace.

Afin de reproduire exactement les intensités de rayonnement, le réacteur était toujours placé dans l'une des trois positions standard par rapport à la source. L'intensité pour ces trois positions fut déterminée par dosimétrie au sulfate ferreux au cours de l'étude et des essais effectués antérieurement et postérieurement à cet étalonnage ont été corrigé pour tenir compte de la décroissance de la radioactivité du ^{60}cobalt avec la période connue. Pour cet étalonnage, le réacteur en verre lui-même servait de récipient pour la solution de sulfate ferreux et le réfrigérant en acier était rempli de liquide de refroidissement comme dans les expériences de chloruration. De cette manière, on était assuré que les mesures d'intensité et les chlorurations étaient conduites dans les mêmes conditions d'irradiation.

Le volume initial de toluène et le volume final des produits résultants étaient déterminés directement. Le changement de volume dû à la dissolution du chlore dans les liquides a été déterminé dans des expériences séparées. Les valeurs de chaque point au cours de la réaction étaient déterminées par interpolation entre les volumes initial et final d'après l'importance de la réaction d'addition qui s'était produite au moment de la prise d'essai.

La concentration du chlore était déterminée en saturant les mélanges réactionnels initial et final et en déterminant les concentrations ainsi obtenues par absorption de lumière de 465 mμ. La courbe de calibrage de la densité optique en fonction de la concentration du chlore a été construite en utilisant des solutions normalisées de chlore dissout dans du tétrachlorure de carbone. On a trouvé que la densité optique correspondante à une concentration donnée de chlore dans le tétrachlorure de carbone ou dans le mélange réagissant était approximativement la même. Des corrections ont été faites pour des changements de pression partielle du chlore, utilisant la loi de Henry. La concentration du chlore en chaque point de l'expérience a alors été déterminée par interpolation des données relatives aux mélanges initial et final en se basant sur le pourcentage de la réaction d'addition globale qui s'était produite au point considéré.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Effet de l'intensité du rayonnement.

a) *Sur la réaction d'addition.*

Un graphique donnant la quantité totale de chlore, additionné en fonction du temps pour différentes intensités de rayonnement est donné par la figure 3. Puisque la réaction d'addition n'est responsable que de la fraction de toluène ayant réagi, et puisque les diverses réactions étaient parvenues à des degrés

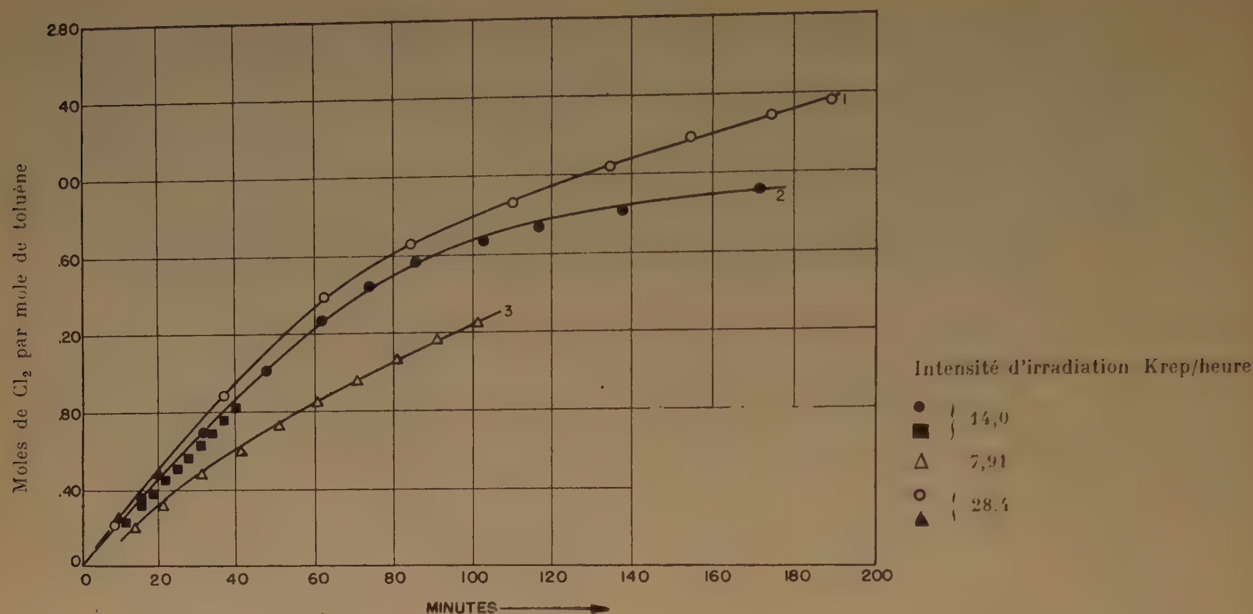


Fig. 3. — Quantité de chlore fixé en fonction du temps de la réaction pour différentes intensités de rayonnement gamma.

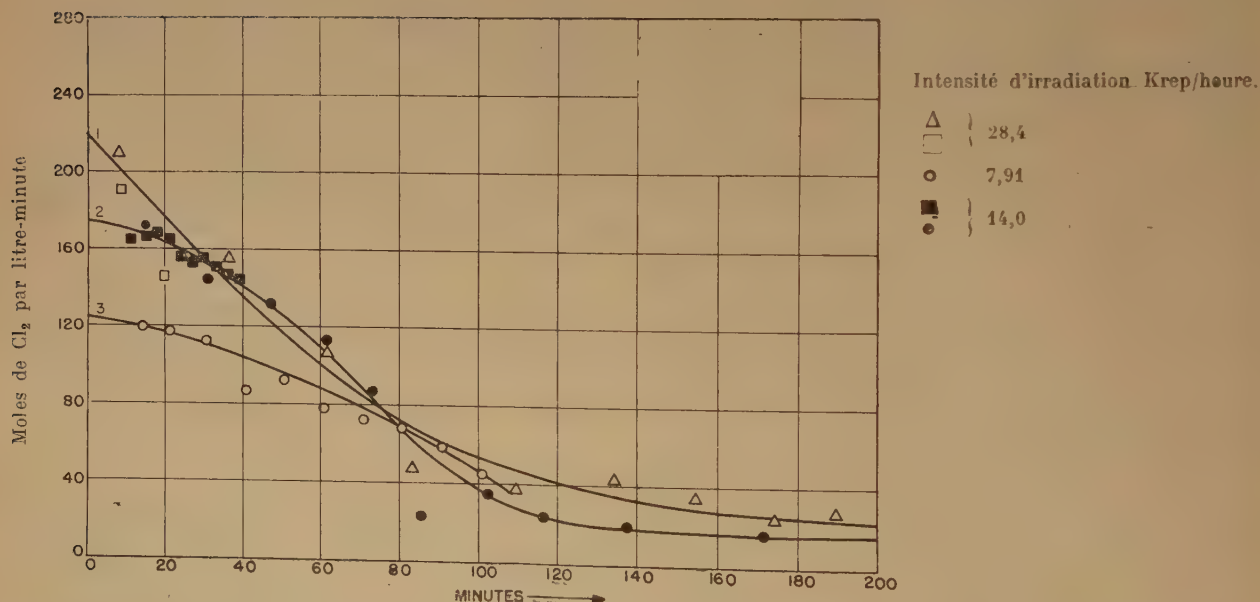


Fig. 4. — Vitesse d'addition du chlore en fonction du temps des intensités de rayonnements variés.

de conversion différents, moins de trois molécules de chlore par molécule de toluène furent utilisées au cours de ces réactions. Les vitesses d'addition furent extrapolées au temps zéro sur un graphique différentiel (fig. 4) et la vitesse de la réaction en absence de rayonnement (toutes les autres conditions étant maintenues identiques) a été soustraite de ce graphique pour donner des vitesses initiales corrigées qui sont présentées dans le tableau II.

TABLEAU II

Effet de l'intensité du rayonnement sur la vitesse d'addition du chlore sur le toluène

Température : 20°. Concentration du chlore : 2,8 ± 0,2

Courbe de la fig. 4 d'après laquelle la vitesse d'addition initiale fut obtenue	Vitesse d'addition initiale corrigée R millimoles/litre minute de Cl_2	Intensité du rayonn. 1 kilorep heure	R/I	$R/I^{0,5}$
1	170	28,4	6	32
2	125	14,0	8,3	33
3	75	7,91	9,5	27

L'examen des courbes des figures 3 et 4 révèle que la vitesse de la réaction d'addition augmente avec l'intensité du rayonnement. L'importance de cet effet est mise en évidence par les données des deux dernières colonnes du tableau II. Les valeurs du rapport $R/I^{0,5}$, données dans la dernière colonne, sont les plus proches d'une constante. Il semble donc que la valeur apparente de l'exposant de l'intensité de rayonnement, dans une expression cinétique empirique, est légèrement supérieure à 0,5.

b) *Sur la réaction de substitution.*

Des extrapolations et des corrections semblables ont été faites sur les données pour la réaction de substitution. Un résumé est présenté dans le tableau III.

TABLEAU III

Effet de l'intensité de rayonnement sur la vitesse de substitution du chlore sur le toluène

Température 20°. Concentration du chlore : 2,8, 0,2 M/l.

Courbe de la fig. 4 d'après laquelle la vit. d'addition initiale fut obtenue	Vitesse de subst. initiale corrigée R millimoles/litre minute de Cl_2	Intensité du rayonn. 1 kilorep heure	R/I	$R/I^{0,5}$
1	135	28,4	4,8	25
2	95	14,0	6,8	25
3	75	7,91	9,5	27

La dernière colonne de ce tableau montre un bon accord entre les valeurs du rapport $R/I^{0,5}$. Cet accord indique que la vitesse de la réaction de substitution dépend approximativement de la puissance 0,5 de l'intensité du rayonnement.

Les données relatives aux vitesses initiales dans les tableaux II et III indiquent que la réaction d'addition est favorisée par l'augmentation de l'intensité du rayonnement.

Effet de la concentration du chlore.

a) *Sur la vitesse d'addition.*

La figure 5 montre les quantités de chlore additionnées en fonction du temps pour des concentrations de chlore différentes. Les données pour ce calcul provenaient des expériences dans lesquelles le chlore était dilué par de l'azote purifié. Des extrapolations ont été faites au temps zéro sur des courbes différentielles de vitesse.

Les deux premiers points de l'une des séries d'expériences ont été omis car on pense que l'azote servant de diluant n'était pas convenablement purifié dans ce cas particulier et les autres résultats de cette série sont mis entre parenthèses dans les tableaux parce qu'ils sont probablement moins exacts que les autres. On a admis que la vitesse de réaction en absence de rayonnement était proportionnelle à la concentration du chlore.

La valeur de la vitesse de la réaction « à l'obscurité » a été soustraite dans chaque cas de la vitesse initiale extrapolée. La concentration du chlore a été calculée en utilisant les données de solubilité basées sur la moyenne des pressions partielles du chlore dans les gaz d'entrée et de sortie. Le tableau IV résume les données concernant la réaction d'addition.

TABLEAU IV

Effet de la concentration du chlore sur la vitesse d'addition du chlore sur le toluène

Température : 20°. Intensité de rayonnement 14,0 kilorep/heure

Courbe de la fig. 5 correspondant aux données de cette table	Vitesse d'addition initiale corrigée R millimoles/litre minute de Cl_2	Concentr. du chlor. moles/le	R/Cl_2	$\frac{R}{(Cl_2)^2}$
1	133	3,0	44	15
2	(83)	(2,3)	(36)	(16)
3	46	1,8	26	14

Ces données indiquent que la réaction d'addition dépend approximativement du carré de la concentration en chlore.

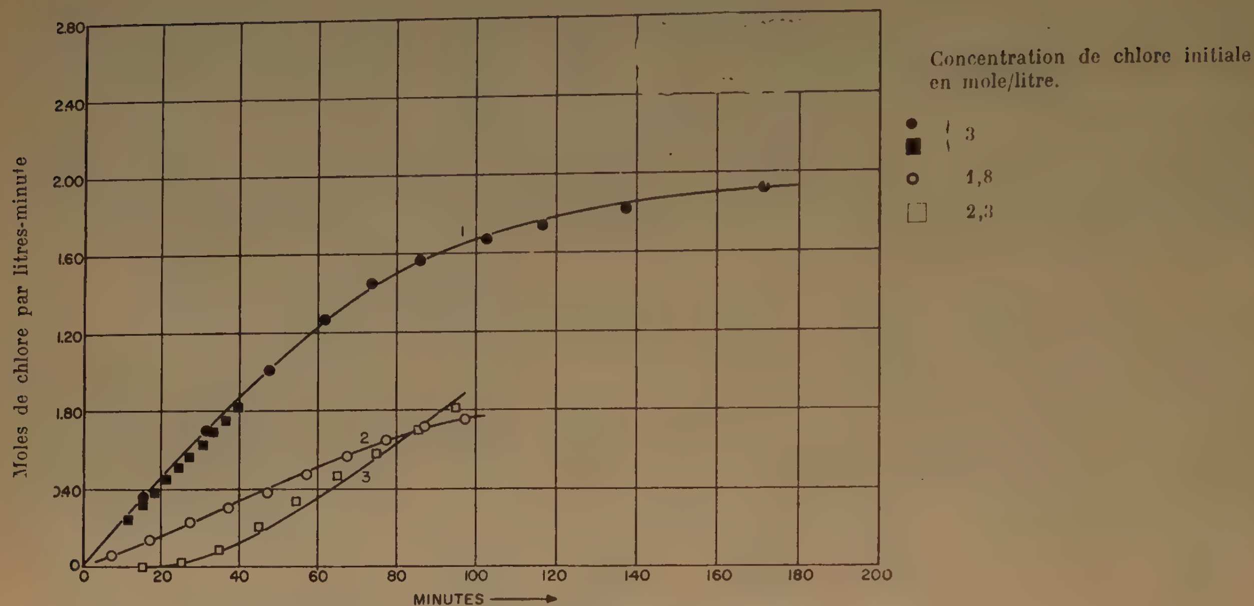


Fig. 5. — Quantité de chlore fixé en fonction du temps de la réaction à différentes concentrations de chlore.

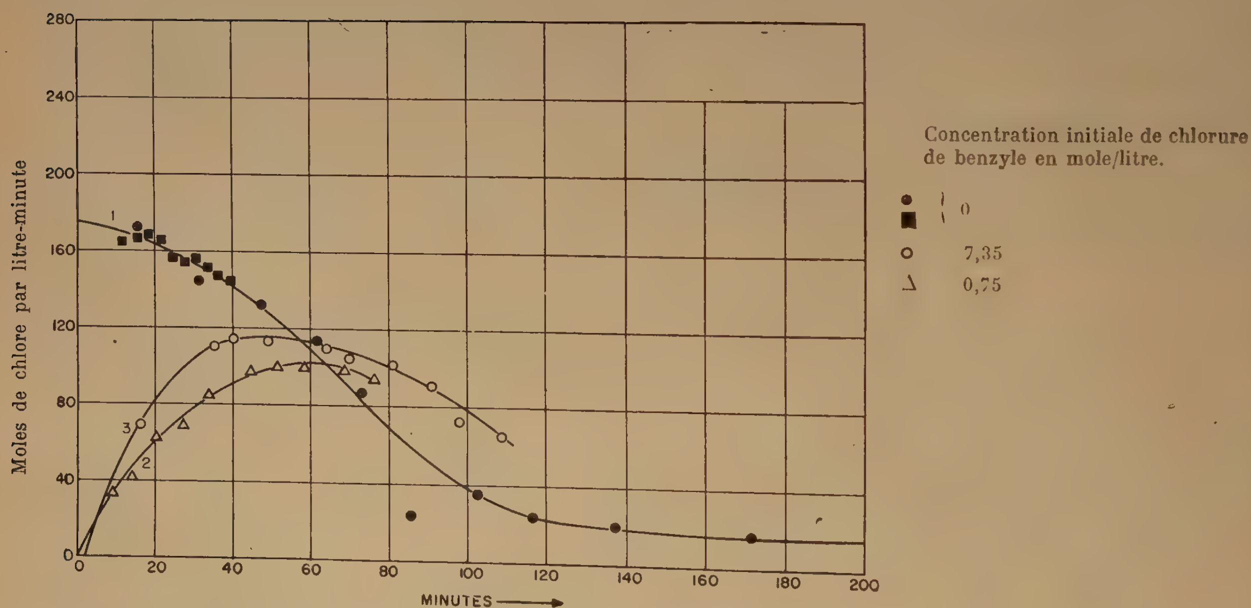


Fig. 6. — Vitesse d'addition du chlore en fonction du temps pour des réactions à différentes concentrations initiales de chlorure de benzyle.

b) *Sur la vitesse de substitution.*

Dans ces calculs, on a suivi un procédé analogue à celui utilisé pour les calculs relatifs à la réaction d'addition.

TABLEAU V

Effet de la concentration du chlore sur la vitesse de substitution dans le toluène

Température : 20°. Intensité de rayonnement : 14,0 kilorep/h.

Courbe de la fig. 5 correspondant aux données de cette table	Vitesse de subst. initiale corrigée R millimoles/litre minute de Cl_2	Concentr. du chlore moles/l	R/Cl_2	$\frac{R}{(Cl_2)^{0.5}}$
1	97	3,0	32	57
2	(77)	(2,3)	(34)	(51)
3	79	1,8	44	61

Il ressort avec évidence de ce tableau que la vitesse de la réaction de substitution est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en chlore. En combinant les effets de l'intensité du rayonnement et de la concentration du chlore sur la réaction entre le toluène pur et le chlore à 20° C, la vitesse initiale de la réaction peut être donnée par l'équation empirique :

$$R_0 = -\frac{dc}{dt} = k_a\ I^{0,5}(Cl_2)^2 + k_s\ I^{0,5}(Cl_2)^{0,5}$$

$$k_a = 4.0 \pm 0.2\ \frac{1}{\text{Krep/Hr}}\ 0,5 \times \frac{1}{(\text{moles } Cl_2/1)^2} \times \frac{\text{millimoles } Cl_2}{1 \times \text{min.}}$$

$$k_s = 16 \pm 2\ \frac{2}{\text{Krep/Hr}}\ 0,5 \times \frac{1}{(\text{moles } Cl_2/1)^{0,5}} \times \frac{\text{millimoles } Cl_2}{1 \times \text{min.}}$$

Le terme — dc/dt se rapporte à la disparition du chlore. Le premier terme à droite de l'équation des vitesses contenant k_a représente la vitesse de la réaction d'addition, tandis que le second contenant k_s représente la vitesse de la réaction de substitution.

Effets de la température.

Les données pour les trois séries d'expériences aux température de — 5, 20 et 35° ne sont pas suffisamment précises pour permettre des conclusions quantitatives relatives à l'effet de la température. Certaines caractéristiques semblent cependant pouvoir être indiquées : 1. l'élévation de la température semble favoriser la substitution plutôt que l'addition ; 2. la série d'expériences effectuées à — 5° C présente une période d'induction très marquée, tandis que les expériences effectuées à 20° et à 35° C n'en présentent pas indiquant que l'augmentation de température diminuait le temps d'induction pour la réaction.

Dérivés halogénés.

Quand le chlorure de benzyle pur, le chlorure de benzal (αα-dichlorotoluène) ou le trichlorure de benzyle furent chacun traités par du chlore sous une intensité de rayonnement d'environ 55 krep/heure, il n'y eut pas de réaction appréciable. Le chlorure de benzyle présent dans le benzène en quantité supérieure à une mole pour cent arrêta pratiquement la réaction d'addition du chlore sur le noyau aromatique, réaction ordinairement rapide. Ainsi, il devint important de rechercher l'effet du chlorure de benzyle sur la radiochloruration de toluène. L'addition de 0,75 à 1,35 mole par litre de chlorure de benzyle au toluène initial a pour effet d'abaisser à presque zéro la vitesse d'addition initiale (extrapolée). Cet effet est mis en évidence par la figure 6 qui représente la vitesse d'addition en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations initiales du chlorure de benzyle dans le toluène à 20° C, avec des concentrations de chlore à peu près égales commençant à 2,8 moles/litre. La courbe 1 de ce graphique montre la vitesse de la réaction au cours de laquelle du toluène initialement pur est employé. Les courbes 2 et 3 donnent les vitesses des réactions dans lesquelles on a ajouté 0,75 à 1,35 moles par litre de chlorure de benzyle pur au toluène initial. La forte diminution de la vitesse initiale de la réaction montre le puissant pouvoir inhibiteur du chlorure de benzyle.

Dans le cas de réaction de substitution du toluène, la vitesse était fortement réduite par la présence initiale du chlorure de benzyle. La réaction d'addition semble être réduite d'une quantité plus grande par la présence du chlorure de benzyle que la réaction de substitution. La longueur du temps d'induction et le degré de ralentissement de la réaction ne sont pas des fonctions simples de la concentration initiale du chlorure de benzyle.

Le chlorobenzène a été traité par du chlorure en présence de rayonnement γ d'environ 55 krep/heure à 20° C. L'addition de chlore à ce composé a lieu à une vitesse intermédiaire entre celle du benzène et celle du toluène. Une valeur de G de 43.000 fut calculée pour cette réaction. On voit donc qu'un atome de chlore substitué sur le noyau aromatique a beaucoup moins d'effet sur l'addition de chlore que n'en a un atome de chlore substitué sur le groupe méthyle fixé au noyau.

Les auteurs remercient la généreuse aide financière donnée à ce travail par la Commission de l'Energie Atomique des Etats-Unis et l'assistance de plusieurs personnes qui ont aidé à rassembler les données.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SLATOR A. — *Z. physik. Chem.*, 1903 **45**, 513-556.
(2) BERGEL F. — *Ber. deut. chem. Ges.*, 1926, **59**, 153-155.
(3) BOOK G. et EGGERT J. — *Ibid.*, 1926, **59**, 1192-1193.
(4) GONZE M. — *Brevet U. S. A.*, 2.513.092, 27 juin 1950.
(5) HARDIE T. — *Brevet U. S. A.*, 2.218.148, 15 octobre 1940.
(6) LOISEAU L. — *Brevet Français*, 565-356, 25 janvier 1924.
(7) MARTIN J. — *J. Chem. Eng. Progre.*, 1949, **45**, 338-342.
(8) GLEU K. — *Z. anal. Chem.*, 1933, **95**, 385.
(9) Solvay Process Division, Allied Chemical and Dye Corporation, *The analysis of liquid chlorine and bleach.* 3rd Ed., 1954, pp. 13-17.
(10) TREADWELL F. P. et CHRISTIE W. A. K. — *Z. angew. Chem.*, 1905, **18**, 1930.
(11) WEISS J. — *Nucleonics*, 1952, **10**, 28-31.

DISCUSSION

M. Dainton. — Je voudrais faire une brève remarque sur la réaction à l'obscurité et l'effet des impuretés. Il faut féliciter les auteurs des résultats qu'ils ont obtenus, car il faut s'attendre à ce que de même que la photohalogénation, la radiochloruration — tant par addition que substitution — soit très probablement sujette à une catalyse positive et négative. Dans nos travaux de photochloruration (par exemple BURNS et DAINTON, *Trans. Faraday Soc.*), nous avons trouvé qu'il était nécessaire d'adopter les méthodes de purification et de manipulation les plus rigoureuses, et je pense que ces méthodes appliquées au problème de M. ANDERSON conduiraient à une élévation de la vitesse, à une réduction de l'exposant de l'intensité de 0,6 à 0,5 et à une disparition de la réaction à l'obscurité.

En rapport avec la réaction à l'obscurité, on doit souligner que lorsque l'exposant de l'intensité est différent de l'unité il est *incorrect* de retrancher simplement la vitesse à l'obscurité (R_0) de la vitesse pendant l'irradiation (R_1) pour obtenir la valeur réelle de la vitesse due au rayonnement. Quand l'exposant est 0,5, la vraie vitesse due au rayonnement est :

$$[(R_1)^2 - R_0^2)]^{1/2}$$

M. Anderson. — Du fait de la sensibilité de la réaction à l'obscurité à l'oxygène et aux autres inhibiteurs, on ne peut déterminer l'ordre de grandeur de l'intensité de l'irradiation nécessaire pour faire la correction de la réaction à l'obscurité. Nous avons vu l'existence de ce problème et nous pensons que la méthode utilisée dans cette communication convient en tant que première approximation.

FORMATION DE RADICAUX LIBRES DANS LES PROCESSUS DE PHOTOPOLYMÉRISATION ET DE POLYMÉRISATION RADIOCHIMIQUE

par S. S. MEDVEDEV

(Institut de Chimie physique « Karpov », Moscou)

Manuscrit reçu le 31-5-55

SOMMAIRE

On expose les résultats des recherches effectuées dans le domaine de l'amorçage photochimique et radiochimique de la polymérisation des composés vinyliques. Ces résultats ont permis de tirer certaines conclusions sur la nature des processus de formation des radicaux libres à partir des molécules excitées et sur le rôle de la redistribution de l'énergie entre les molécules des systèmes binaires. Il est raisonnable d'envisager l'amorçage photochimique comme une conversion de molécules excitées en biradicaux qui se transforment rapidement en monoradicaux (peut-être par suite du disproportionnement d'un dimère à l'état triplet). La plus grande partie de l'énergie absorbée au cours de ce processus se dissipe. Il en résulte que l'efficacité de l'amorçage photochimique (rendement en radicaux pour un quantum de lumière absorbée) est basse et varie de 0,12 (méthacrylate de méthyle) à 10^{-4} (isoprène).

L'efficacité de certains monomères dont les coefficients d'efficacité à l'état pur sont bas (styrolène par exemple) augmente en présence de certaines substances ; (tel que CCl_4). Dans ce cas la formation des radicaux libres se produit à la suite d'une réaction spécifique entre la molécule excitée du monomère et CCl_4. Il en est de même pour l'amorçage de la réaction en chaîne conduisant à l'addition de CCl_4 sur l'éther vinylbutylique.

L'amorçage radiochimique peut s'effectuer par décomposition directe des molécules excitées des monomères en monoradicaux. L'amorçage par les quanta γ du ^{60}Co, la lumière (303-366 mμ) et le dinitrile de l'acide azoïsobutirique conduit au même mécanisme de propagation et de terminaison des chaînes de polymérisation... en particulier la relation entre (η) et $\frac{M^2}{V}$ est la même pour les trois modes d'amorçage. La variation de l'efficacité de l'amorçage avec la structure des monomères dans les systèmes radiochimiques est moins prononcée que pour l'amorçage radiochimique. Ceci peut s'expliquer par l'excitation d'un plus grand nombre d'états excités dans les systèmes radiochimiques.

La radiolyse des mélanges (solutions des monomères) peut être accompagnée de la formation de radicaux non seulement à partir des molécules excitées du monomère, mais aussi à partir de celles du solvant. Les courbes exprimant le rapport entre la vitesse relative de polymérisation et la composition du mélange ont des allures différentes. Dans les mélanges où les composants ont des structures chimiques voisines (par ex. méthacrylate de méthyle + acétate d'éthyle), la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la fraction molaire du monomère dans le mélange. Plus caractéristiques sont les courbes à maximum aigu... (par ex. mélange styrolène ou méthacrylate de méthyle avec le tétrachlorure de carbone). L'examen de ces courbes a montré que les équations obtenues en admettant l'additivité de l'amorçage (c'est-à-dire la formation indépendante de radicaux libres à partir des molécules de monomère et du solvant) sont en désaccord avec les données expérimentales. Seule l'étude de l'échange d'énergie entre les molécules des composants du mélange permet d'interpréter correctement les résultats expérimentaux. L'étude du problème de la redistribution de l'énergie entre les molécules excitées à l'aide d'un schéma des conversions a permis de dériver une équation confrontable avec les données expérimentales. Ce qui caractérise cette équation, c'est la présence du paramètre α qui caractérise la probabilité et le sens du transfert d'énergie. La tendance relative des molécules A et B à donner des radicaux libres est caractérisée par une autre constante (β). La comparaison de l'équation obtenue et des données expérimentales a montré que l'équation reproduit correctement le rapport existant entre la vitesse de polymérisation et la composition du mélange.

Cette équation a un sens général et elle est applicable à l'étude de la radiolyse de mélanges de liquides organiques. Dans les cas où les réactions des radicaux primaires sont connues, il est possible de déterminer les valeurs et le sens du transfert de l'énergie d'excitation entre les molécules des composants de mélange ainsi que leurs tendances relatives à former des radicaux libres sous l'effet des rayonnements ionisants.

Parmi l'ensemble des problèmes soulevés par l'utilisation de l'énergie des rayonnements pour produire l'excitation des molécules, il nous a paru particulièrement intéressant d'étudier les processus chimiques, dans lesquelles cette énergie est utilisée soit pour activer des réactions, soit pour augmenter l'énergie libre des composés formés.

Un des exemples de processus de ce 2e type, est le processus de formation des radicaux libres par voie photo — ou radiochimique.

Du point de vue de l'utilisation chimique de l'énergie des rayonnements, en particulier des rayonnements ionisants, ces processus présentent un intérêt particulier. En effet leur étude contribue à la solution du problème plus général de la dégradation des quanta de grande énergie, caractéristiques des processus radiochimiques, en quanta d'énergie plus petite qui correspondent aux énergies des liaisons chimiques. Cette question constitue le problème central de la chimie des rayonnements.

Parmi les différentes réactions radiochimiques qui font intervenir comme première étape la formation de radicaux libres, les processus de polymérisation attirent particulièrement l'attention, car étant

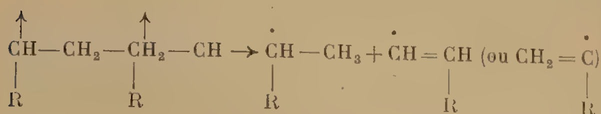
étudiés assez complètement, par ailleurs, ils permettent de tirer des conclusions assez sûres à partir des données expérimentales. Dans ce travail nous exposerons certains résultats des recherches expérimentales effectuées à l'Institut Karpov dans le domaine de l'amorçage radiochimique des processus de polymérisation des composés vinyliques, résultats qui permettent de tirer certaines conclusions sur le mécanisme de formation des radicaux libres à partir des molécules excitées et sur le rôle des phénomènes de transfert d'énergie entre les molécules des systèmes binaires.

Pour la clarté de l'exposé, nous exposerons d'abord certains résultats obtenus au cours de l'étude de l'amorçage photochimique de la polymérisation.

1. Amorçage photochimique.

Il est évident que l'acte primaire de l'amorçage photochimique est l'absorption du quantum de lumière par la molécule du monomère et l'excitation de celle-ci. La conversion ultérieure de cette excitation en radicaux libres, qui servent à amorcer la polymérisation, peut suivre plusieurs voies. En examinant les résultats de l'étude de la photopolymérisation d'un grand nombre de composés vinyliques, BAGDASARIAN ([1-6]), a émis l'hypothèse que la formation de radicaux libres à partir des molécules excitées se produisait soit à la suite d'une conversion monomoléculaire (biradicaux, niveaux triplets) soit à la suite de réactions bimoléculaires des molécules excitées avec les molécules de certaines substances (CCl_4 par exemple).

Le processus monomoléculaire de la formation de centres initiateurs pourrait être envisagé comme la transition de la molécule excitée à un état triplet. Le niveau triplet pour tous les composés vinyliques est inférieur aux bandes d'excitation [303-313 mμ (ou 94-91 Kcal) et 366 mμ (ou 78 Kcal)], ce qui permet la transition d'un état singlet à un état triplet. Cette interprétation coincïde avec les résultats des travaux de TÉRÉNINE et d'autres chercheurs qui ont établi le rôle des états triplets dans le comportement photochimique des molécules organiques non saturées. Toutefois des expériences ont montré que la polymérisation radicalaire s'effectue par les monoradicaux, ce qui fait admettre l'existence dans les processus de polymérisation de réactions au cours desquelles les biradicaux se transforment rapidement en monoradicaux, par exemple par le disproportionnement intermoléculaire du dimère « triplet ».



Il faut signaler que selon TOBOLSKY et collaborateurs, l'action des particules β sur le styrolène et le méthacrylate de méthyle, ne produit que des monoradicaux.

Au cours de la polymérisation photochimique, seule une partie relativement petite de l'énergie absorbée est utilisée d'une manière effective, c'est-à-dire qu'elle sert à la formation de radicaux libres, tandis que la plus grande partie de l'énergie est dissipée. A côté des modes de dissipation spontanés de l'énergie absorbée, il existe un mode de désactivation dépendant de la concentration. Dans ce cas la dissipation de l'énergie se produit à la suite de certaines collisions entre les molécules excitées du monomère et les molécules qui se trouvent à l'état fondamental. Cette forme de dissipation de l'énergie prédomine dans le cas des fortes concentrations du monomère. On interprète habituellement ce type de désactivation par analogie avec les processus de l'excitation de la fluorescence comme une interaction de résonance des molécules.

Une autre interprétation, de caractère « chimique » du mécanisme de la désactivation déterminée par la concentration est possible [BAGDASARIAN ([5])] : La molécule excitée par absorption de la lumière et qui se trouve à l'état singlet peut former une quasimolécule « le dimère singlet » au cours d'une collision avec une molécule du monomère ; en même temps, l'excitation électronique se transforme en énergie de liaison chimique de la molécule instable du dimère. La décomposition de la quasimolécule du dimère se produit avant qu'elle ait eu le temps de s'adjoindre la molécule suivante du monomère et s'accompagne d'une transformation de l'énergie absorbée en énergie de vibration moléculaire.

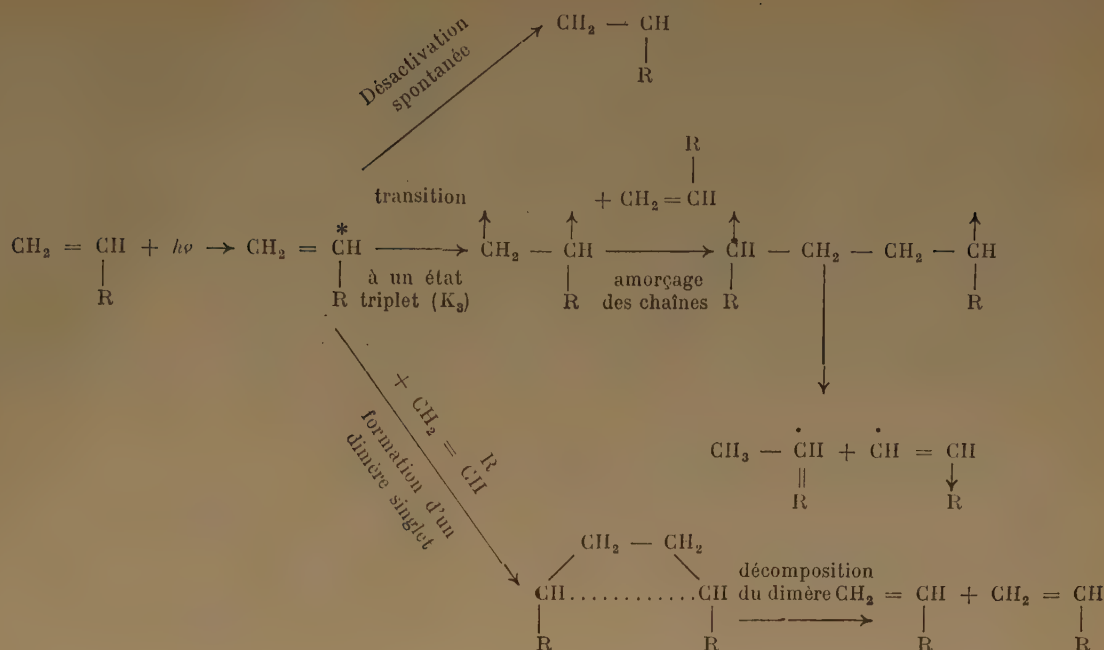
Il résulte de cette discussion que le mécanisme de l'amorçage pourrait être exprimé par les séquences suivantes de réactions élémentaires : voir schéma page suivante.

Suivant ce schéma, l'efficacité de l'amorçage photochimique, c'est-à-dire le nombre des radicaux primaires formé par quantum de lumière absorbé, peut être exprimé par :

$$\beta = \frac{K_2}{K_0 + K_1 C + K_2}$$

Les valeurs de β établies pour les différents monomères sont rassemblées dans le tableau I.

Comme le montrent les données de ce tableau, l'efficacité de l'amorçage photochimique β est étroitement liée à la structure des monomères. Les monomères dont la double liaison est conjuguée au groupement carbonyle possèdent les plus grandes valeurs de β. Les plus petites valeurs de β s'observent au



contraire avec les monomères à double liaison isolée et avec un système de doubles liaisons conjuguées (styrolène, isoprène).

Tableau I

Domaine 300-313 mμ — Efficacité de l'amorçage photochimique β

Monomère	Efficacité de l'amorçage photochimique	
	Dans le liquide pur	Dans des solutions diluées ; extrapol. $c \to 0$
Méthacryl. de méthyle	0,12	0,32
Acrylate de méthyle	0,13 (*)	0,35
Acétate de vinyle	0,005 — 0,002	
Styrolène	0,001	
α — méthylstyrolène	5.10^{-3}	
Isoprène	10^{-4} — 10^{-5}	
Chloroprène	10^{-1} — 10^{-2}	
Amilène / Ether vinylbutylique	ne se polymérisent pas	

(*) Pour une solution dans l'acétate d'éthyle ; concentration 6 moles/l.

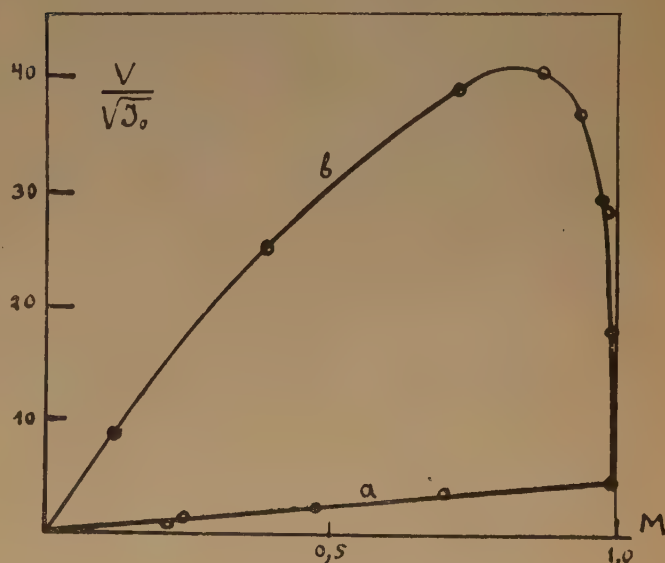
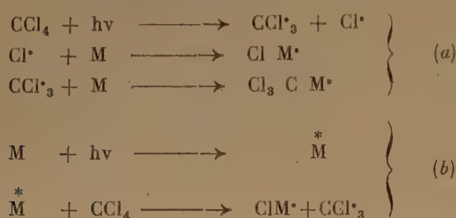


Fig. 1. $\frac{V}{\sqrt{\mathcal{I}_0}}$ en fonction de la fraction molaire du styrolène dans l'acétate d'éthyle (a) et de la fraction molaire de styrolène dans CCl_4 (b).

Photopolymérisation en solution. — La figure 1 montre la relation entre la vitesse relative de la polymérisation du styrolène $\frac{V}{\sqrt{\mathcal{I}_0}}$ et sa fraction molaire dans deux solvants : acétate d'éthyle (a) et tétrachlorure de carbone (5,6) (b). La vitesse de polymérisation dans l'acétate d'éthyle croît linéairement avec l'augmentation de la concentration du styrolène (effet de simple dilution, l'acétate d'éthyle étant inerte au point de vue photochimique). Par contre, la vitesse de polymérisation dans le tétra-

chlorure de carbone dépasse dix à cent fois la vitesse que l'on observe dans l'acétate d'éthyle. $\frac{V}{\sqrt{\mathcal{J}_0}}$ croît avec l'augmentation de la concentration du styrolène, passe par un maximum (lorsque la fraction molaire du styrolène est 0,2) et tombe brusquement ensuite. Les poids moléculaires moyens des polymères varient régulièrement avec la vitesse d'amorçage ce qui témoigne du fait que l'accélération conditionnée par le tétrachlorure de carbone est directement liée à l'amorçage et non pas aux réactions ultérieures de propagation et de terminaison des chaînes.

Deux mécanismes possibles (*a*) et (*b*) ont été envisagés pour expliquer l'effet de l'accélération de l'amorçage par le tétrachlorure de carbone :



(M est le monomère du styrolène. Les processus de désactivation des molécules excitées du styrolène ne figurent pas dans ce schéma).

Des données expérimentales ont permis d'évaluer le rapport des efficacités de l'amorçage du styrolène dans le tétrachlorure de carbone et l'acétate d'éthyle

$$\frac{\beta\ CCl_4}{\beta\ st} \quad \text{et} \quad \frac{\beta\ \text{acèt}}{\beta\ st}$$

La dépendance de ce rapport de la fraction molaire du solvant montre que de petites quantités de tétrachlorure de carbone augmentent de plusieurs dizaines de fois le rapport $\frac{\beta\ CCl_4}{\beta\ st}$. L'extrapolation pour la concentration O en styrolène conduit à une facteur de l'ordre de 250.

Le mécanisme de sensibilisation (*a*) ne pourrait suffire pour expliquer une accélération de la polymérisation (et, par conséquent une efficacité de l'amorçage) aussi considérable, puisque le tétrachlorure de carbone n'absorbe pratiquement pas la lumière dans le domaine 303-313 mμ et 366 mμ.

Ainsi la formation de radicaux libres au cours de la polymérisation photochimique du styrolène en présence de tétrachlorure de carbone se produit suivant le schéma (*b*) à la suite de l'intéraction de la molécule excitée du styrolène avec une molécule de tétrachlorure de carbone.

Le mécanisme de l'amorçage de la polymérisation du α-méthylstyrolène, de l'isoprène et des monomères allyliques en présence de tétrachlorure de carbone est analogue à celui que nous venons de décrire.

La vitesse de polymérisation des monomères possédant une efficacité relativement élevée (méthacrylate de méthyle, acrylate de méthyle) en présence de tétrachlorure de carbone. ne varie que faiblement. L'action spécifique de tétrachlorure de carbone est d'autant moins nette que l'amorçage photochimique spontané est intense. Cette conclusion coïncide avec les résultats obtenus au cours de l'étude de l'effet du tétrachlorure en fonction de la longueur d'onde.

Réaction en chaîne de l'addition du tétrachlorure de carbone à l'éther vinylbutylique. — Dès 1947, BAGDASARIAN ([5], [6]) avait observé un phénomène intéressant. L'irradiation de l'éther vinylbutylique en masse par de la lumière de 290-313 mμ ne donne lieu à aucune réaction chimique (polymérisation entre autres) ; par contre, en présence de tétrachlorure de carbone, il se forme un composé dont la composition et le poids moléculaire correspondent au produit de l'addition d'une molécule de tétrachlorure de carbone à une molécule d'éther vinylbutylique (*).

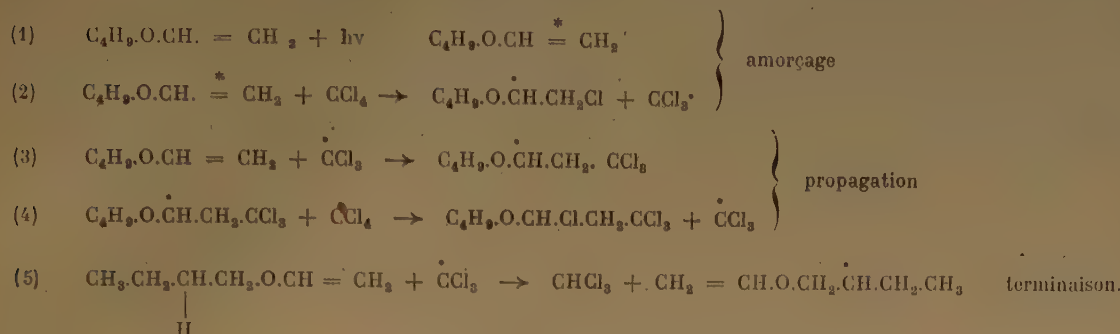
Ce qu'il y a de plus intéressant c'est que la réaction qui se produit est une réaction en chaîne. La vitesse de la réaction dépend fortement de la composition du mélange et passe par un maximum très marqué lorsque la fraction molaire de l'éther vinylbutylique est de 0,32, c'est-à-dire que le comportement du système est caractéristique des systèmes comportant des composés vinyliques possédant une faible efficacité à l'état de liquide pur (« en masse »).

Le rendement quantique dans le domaine de la vitesse maximum est de 1.000, tandis que pour des faibles concentratoins en éther vinylbutylique (C→O), il atteint 3.000. Il est évident que c'est une molécule du composé vinylique et non pas la molécule du tétrachlorure de carbone qui est le composant photoactif dans la réaction en chaîne de l'addition du tétrachlorure de carbone à l'éther vinylbutylique, tout comme au cours de la polymérisation du styrolène en présence de tétrachlorure de carbone et pour les mêmes raisons.

Les résultats obtenus ont permis d'interpréter les processus photochimiques de l'addition du tétra-

(*) Nous ne connaissions pas à l'époque le travail de KHARASCH sur les réactions d'addition de CCl_4 et CBr_4 aux composés vinyliques.

chlorure de carbone à l'éther vinylbutylique à l'aide du schéma suivant :



Le radical libre qui s'est formé à la suite de la réaction (5) est très peu réactif et ne participe pas à la propagation de la chaîne. Pour cette raison, c'est justement cette réaction qui constitue la réaction de terminaison prépondérante, ce qui est en accord avec le fait que la vitesse ne suit pas la loi en $I^{1/2}$ comme c'est le cas quand il s'agit de la terminaison mutuelle des chaînes, mais obéit à une loi en I.

2. Amorçage radiochimique.

On sait que le pouvoir ionisant est une des caractéristiques spécifiques du rayonnement radioactif. D'autre part, au cours de l'interaction du rayonnement et de la substance il se forme en même temps que les ions, des molécules excitées. Le rapport entre les nombres d'ions moléculaires et de molécules excitées est en moyenne de 1 à 2. Lors de l'impact de la particule chargée sur la molécule il y a, tout comme sous l'action de la lumière, excitation des états énergiques inférieurs avec la différence que l'ensemble des états excités est plus grand dans le cas radiochimique que dans le cas photochimique.

Enfin, dans les milieux (organiques) non polaires ou faiblement polaires, l'électron arraché à la molécule, après avoir perdu la majeure partie de son énergie cinétique est capté par un ion positif, ce qui conduit à la formation de molécules très fortement excitées.

Parmi les différents processus que peuvent subir les molécules excitées, ceux qui sont liés à la redistribution de l'énergie absorbée entre les molécules du système radiochimique sont particulièrement intéressants. Aussi, en se basant sur l'hypothèse de la redistribution de l'énergie MM. Burton et coll (9, 12) ont expliqué plusieurs phénomènes qui se produisent pendant la radiolyse de mélanges de substances organiques. L'étude de ces processus peut contribuer aussi à la mise au point de méthodes permettant d'accroître l'efficacité de l'utilisation de l'énergie radioactive à des fins chimiques (sensibilisation radiochimique).

Certaines données nouvelles sur la redistribution de l'énergie dans les systèmes radiochimiques ont été obtenues au cours des recherches de Nikitina et Bagdasarian (13).

Nous en exposons ici les résultats essentiels.

Ce travail était consacré à l'étude de la polymérisation radiochimique de certains monomères (dans les liquides purs et en solutions) provoquée par des quanta γ du cobalt radioactif (Co^{60}) d'une intensité totale de 38 curies.

Polymérisation « en bloc ». — La polymérisation du styrolène, du méthacrylate de méthyle, de l'acétate de vinyle jusqu'à une conversion de 8 à 10 % s'effectue à une vitesse constante proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de l'irradiation, ce qui indique la terminaison mutuelle des chaînes.

Dans ce cas la viscosité intrinsèque des polymères (η) qui se forment est liée à la vitesse de polymérisation V par la relation :

$$\log \eta = m \log \frac{M^2}{V} + m \log \frac{k^2_p \cdot K^{1/m}}{k_t} \qquad (1)$$

où m et K sont les constantes de l'équation $(\eta) = KP^m$. P est le degré moyen de la polymérisation, M la concentration du monomère k_p et k_t les constantes de vitesse de propagation et de terminaison des chaînes.

La figure 2 représente log (η) en fonction de log $\frac{M^2}{V}$ pour le polyméthacrylate de méthyle préparé à 25° et 50° C avec différents modes d'amorçage ; amorçage photochimique et radiochimique (^{60}Co)

et amorçage par le dinitrile de l'acide azoïsobutyrique. Nous voyons que la relation est vérifiée pour les différents modes d'amorçage dans un large intervalle des valeurs de $\frac{M^2}{V}$. On peut donc en déduire que malgré la nature différente des radicaux primaires qui se forment avec les différents modes d'amorçage, la nature des radicaux polymères et

Les vitesses d'amorçage des différents monomères dans les mêmes conditions d'irradiation diffèrent manifestement les unes des autres.

Le rendement en radicaux initiateurs par 100 eV varie pour les différents monomères de 0,4 (styrolène) à 8,6 (acétate de vinyle) et montre pour un monomère donné une certaine tendance de s'accroître quand l'intensité de l'irradiation diminue.

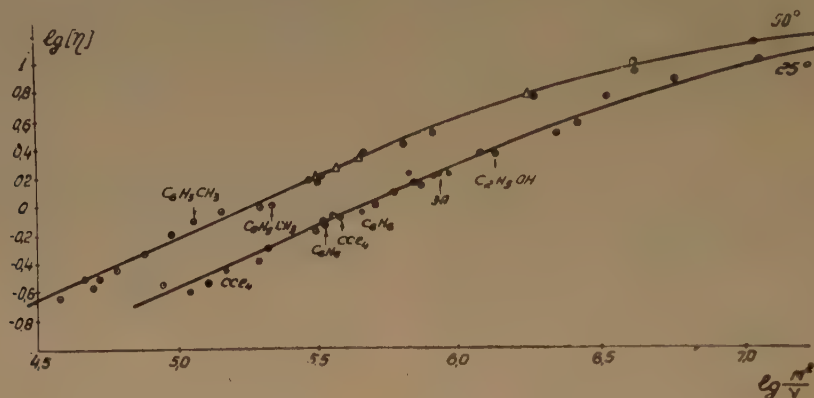


Fig. 2. — lg (η) en fonctions de lg $\frac{M_2}{V}$ pour le méthacrylate de méthyle à 25° et 50° C.

○ amorçage photochimique « en bloc » et mélanges avec acétate d'éthyle ;
● amorçage radiochimique ;
Δ amorçage par le dinitrile d'acide azoisobutyrique.

le mécanisme de la terminaison des chaînes sont les mêmes dans tous les cas. Ces résultats montrent en outre que les réactions de dégradation et de ramification des chaînes de polymères qui auraient dû conduire à des déviations sensibles de la relation (1) sont pratiquement négligeables dans les conditions d'expériences adoptées (faible degré de conversion). Il est donc possible d'évaluer la vitesse de l'amorçage V_a et le rendement en radicaux initiateurs (G) à partir des données cinétiques, en se servant des rapports connus des constantes de vitesse de la propagation et de la terminaison des chaînes selon la formule :

$$V = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} V_a^{1/2} M \quad (2)$$

Les valeurs suivantes de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ à 25° C (l.moles^{-1}, sec.$^{-1}$) ont été adoptées : méthacrylate de méthyle 4,1.10^{-2} (terminaison par disproportionnement) ; styrolène 0,8.10^{-2} (terminaison par recombinaison) ; acétate de vinyle 0,2.

Le tableau 2 résume les résultats de l'étude de la polymérisation en absence de solvant (« en bloc »).

En recalculant les résultats de Chapiro [14], qui a étudié la polymérisation de différents monomères sous l'influence du rayonnement du radium, avec nos valeurs de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ on trouve pour les rapports : $G_{st} : G_{MM} : G_{AV} = 1 : 5,1 : 5,65$, tandis que à partir de nos données rassemblées dans le tableau II on trouve pour ces mêmes rapports : 1 : 8, 75 : 12,5.

En comparant ces données avec les résultats relatifs à l'amorçage photochimique (tableau I), on voit que les valeurs des efficacités (β) pour l'amorçage photochimique varient beaucoup plus d'un monomère à un autre que ne le font les valeurs de G correspondantes lors de l'amorçage radiochimique.

Il est fort probable que ceci est en relation avec la présence dans les systèmes radiochimiques d'un ensemble plus vaste d'états excités des molécules, dans lequel les degrés supérieurs d'excitation sont largement représentés, ce qui conduit à un mécanisme de formation de radicaux libres différent et détermine une moindre spécificité (dépendance de la structure moléculaire nous pensons particulière-

TABLEAU II

Polymérisation « en bloc » sous l'action de l'irradiation par les rayons γ du ^{60}Co à 25° C.

Monomère	$\frac{V.10^6 \text{ moles}}{1 \text{ sec.}}$	$\frac{J \text{ abs. } 10^{-18} \text{ ev}}{1 \text{ sec.}}$	$\frac{V_a. 10^8 \text{ moles}}{1 \text{ sec.}}$	Rendement (G) en radicaux initiateurs pour 100 eV	Récipient (*) utilisé pour la réaction
Styrolène	8,42	2,42	1,56	0,4	I
Méthacrylate de méthyle	143,5	2,42	14,0	3,5	I
Acétate de vinyle	912,0	2,42	20,0	5,0	I
Méthacrylate de méthyle	91,3	0,695	5,6	4,9	II
Acétate de vinyle	642	0,695	8,65	7,5	II
Acétate de vinyle	352	0,20	2,65	8,0	II
Acétate de vinyle	141	0,030	0,42	8,6	II

(*) Les récipients étaient de formes différentes : I en forme de V, II — plat.

ment à la décomposition), que ce n'est le cas lors de la polymérisation photochimique (mécanisme triplet).

Polymérisation en solution. — L'étude de l'amorçage radiochimique de la polymérisation en solution est d'un intérêt tout particulier car cet amorçage peut être assuré non seulement par les radicaux libres formés à partir de molécules excitées du monomère, mais aussi, contrairement à l'amorçage photochimique, par les radicaux provenant de la radiolyse du solvant. En outre, comme cela va être montré plus loin, des processus peuvent être mis en évidence, qui sont liés à la redistribution de l'énergie absorbée initialement dans les différentes molécules du mélange.

La viscosité intrinsèque des polymères du méthacrylate de méthyle et du styrolène obtenus en solution obéit aussi à la relation (I) liant : log (η) à $\frac{M^2}{V}$ (voir figure 2 où le solvant est indiqué à côté des points correspondants).

Certains résultats des expériences de polymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrolène sont représentés sur les figures 3 et 4 où nous avons porté la vitesse relative $\frac{V}{V_0}$ de polymérisation en fonction de la fraction molaire du monomère dans le mélange (V_0 = vitesse de polymérisation « en masse »). Pour les solutions de méthacrylate de méthyle et de styrolène dans le tétrachlorure de carbone, la courbe passe par un maximum. BAGDASARIAN [5,6] avait obtenu antérieurement des courbes semblables pour la polymérisasion photochimique du styrolène en présence de CCl_4 (voir fig. 1) et CHAPIRO [15] les a observé lors de la polymérisation radiochimique du styrolène dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme etc.

En analysant les résultats obtenus on peut admettre que la vitesse d'amorçage ne diffère pas beaucoup de celle de la formation de radicaux primaires et qu'elle est indépendante de la concentration du monomère. En effet plusieurs auteurs [16,21] ont

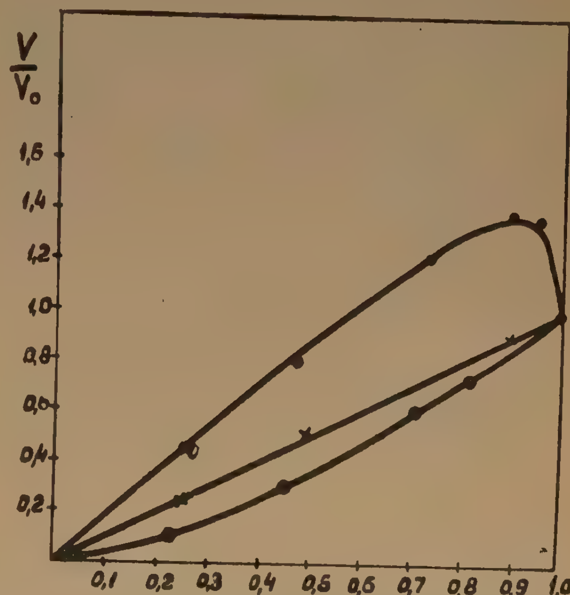


Fig. 3. — **Vitesse relative de polymérisation du méthacrylate** de méthyle en fonction de sa fraction molaire dans le mélange.

Courbe supérieure — méthacrylate de méthyle — CCl_4 ; courbe moyenne — méthacrylate de méthyle — acétate d'éthyle ; courbe inférieure — méthacrylate de méthyle — benzène.

montré que l'efficacité de l'amorçage des monomères « actifs » (styrolène, méthacrylate de méthyle) ne dépend que faiblement de la concentration du monomère dans le cas où la fraction molaire du mono-

mère est supérieure à 0,1 et 0,2, ce qui correspond aux conditions expérimentales de NIKITINA et BAGDASARIAN.

On peut essayer d'interpréter les courbes obtenues en admettant la formation indépendante des centres initiateurs à partir des molécules du monomère

Fig. 4. — Vitesse relative de polymérisation du styrolène en fonction de sa fraction molaire dans un mélange avec CCl_4. Les courbes en pointillé sont construites à partir de l'équation (3) pour les différentes valeurs de (a). La courbe continue à partir de l'équation (7).

et du solvant sans tenir compte de l'échange probable des énergies entre les molécules des composants du mélange. On obtient alors l'expression suivante pour $\frac{V}{V_0}$:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{1}{A+B\,\frac{V_B}{V_A}}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\varepsilon_B\, W_B\, B}{\varepsilon_A\, W_A\, A}\right)^{1/2} A^{3/2} \tag{3}$$

où A et B sont les fractions molaires du monomère et du solvant, ε_A et ε_B les nombres des électrons dans leurs molécules, W_A et W_B les probabilités de la conversion des molécules excitées, A et B en radicaux, et V_A et V_B les volumes molaires du monomère et du solvant.

Comme on le voit sur la figure 4 où sont présentés les résultats du calcul à partir de l'équation (3) (courbes en pointillé), cette équation ne reproduit pas les valeurs expérimentales pour le système styrolène-tétrachlorure de carbone quelle que soit la valeur du paramètre :

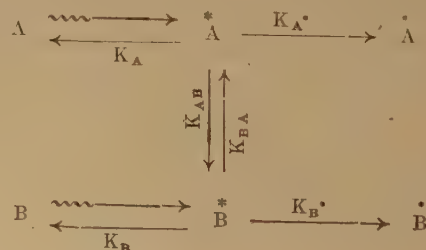
$$a = \frac{\varepsilon_B\, W_B}{\varepsilon_A\, W_A}$$

Les résultats obtenus par CHAPIRO au cours de son étude de la polymérisation du styrolène dans différents solvants, montrent de même que dans le cas où la vitesse de polymérisation passe à un maximum (CCl_4, $CHCl_3$) les données expérimentales ne coïncident avec la courbe théorique, calculée à partir d'une relation analogue à (3), que dans le domaine des faibles concentrations de CCl_4, l'écart étant très net pour les fortes concentrations de solvant.

Il résulte de ceci que l'hypothèse de simple additivité de l'amorçage ne concorde pas avec les données expérimentales pour les solutions du styrolène et du méthacrylate de méthyle et se révèle insuffisante pour une description complète des phénomènes observés. Par contre il est possible d'interpréter les résultats expérimentaux si l'on tient compte d'un échange des énergies entre les molécules excitées des composants du mélange. BURTON a proposé une équation semi-empirique qui tient compte de l'effet radiochimique de la redistribution de l'énergie, mais cette équation n'a pas été vérifiée quantitativement.

Un examen détaillé de tous les processus s'effectuant lors de la radiolyse des mélanges ne paraît pas possible actuellement. C'est pourquoi il nous semble raisonnable de nous borner à n'envisager que le schéma général du processus global dans le but d'obtenir des équations commodes du point de vue pratique et confrontables avec les données expérimentales.

Pour un système binaire les grandes lignes de ce schéma peuvent être représentées comme suit :



K_A et K_B sont les constantes globales des vitesses de désactivation des molécules excitées, A et B ; $K_{\dot{A}}$ et $K_{\dot{B}}$ les constantes globales des vitesses de conversion des molécules excitées A et B en radicaux libres, K_{AB} et K_{BA} les constantes de transfert de l'énergie d'excitation de A à B et de B à A respectivement.

A partir de ce schéma on peut, en admettant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire écrire les expressions pour la vitesse de la formation des radicaux A et B.

Toutefois, pour obtenir des équations plus simples, facilement confrontables avec l'expérience il faut admettre que la vitesse de formation de la molécule excitée A, à partir de la molécule excitée B, est égale à la vitesse de transfert d'énergie dans le sens opposé, c'est-à-dire que $K_{BA}C_B^*C_A = K_{AB}C_A^*C_B$. Ceci est équivalent à l'hypothèse que le rapport des concentrations des molécules excitées A et B ne dépend que de la composition du mélange et des constantes respectives du transfert d'énergie K_{AB} et K_{BA}.

Dans ce cas la vitesse de la transformation des molécules A en radicaux d'un type déterminé (radical A par exemple) sera exprimée par :

$$V_{\dot{A}} = \frac{K\,\mathcal{J}\,W_A}{1 + \frac{\alpha_{AB}}{\alpha_{BA}} \cdot \frac{C_A}{C_B}} \qquad (4)$$

La vitesse globale de la formation de ces mêmes radicaux à partir des molécules A et B sera donnée par :

$$V_{(\dot{A}+\dot{B})} = K\,\mathcal{J}\,W_A \left[\frac{1 + \alpha\beta \frac{C_B}{C_A}}{1 + \alpha \frac{C_B}{C_A}} \right] \qquad (5)$$

où $W_A = \dfrac{K_{\dot{A}}}{K_{\dot{A}} + K_A}$ est la probabilité de la conversion de la molécule A en un radical libre dans un système à un composant ; (W_B possède une signification analogue) :

$$\alpha = \frac{\alpha_{AB}}{\alpha_{BA}}\ ;\quad \beta = \frac{W_B}{W_A}\ ;\quad \alpha_{AB} = \frac{K_{AB}}{K_{AB} + K_A + K_{\dot{A}}}$$

représente la probabilité du transfert de l'énergie de A à B pour une concentration de B égale à 1 et :

$$\alpha_{BA} = \frac{K_{BA}}{K_{BA} + K_B + K_{\dot{B}}}$$

est la probabilité du transfert de l'énergie de B à A pour $C_A = 1$).

Il faut remarquer que l'équation (5) représente aussi la vitesse globale de la formation des radicaux de tous les types possibles à partir de A et B. Il est évident que dans ce cas W_A et W_B ont d'autres valeurs que dans le cas où l'on ne considère que la formation de radicaux d'un type déterminé.

L'équation (5) a été déduite par des raisonnements généraux et est applicable à la détermination de la vitesse de formation des radicaux et à l'étude des processus de la redistribution de l'énergie absorbée au cours de la radiolyse de différents mélanges binaires de substances organiques.

La valeur du paramètre α joue un rôle déterminant pour résoudre les problèmes relatifs au transfert de l'énergie des molécules excitées d'un composant du mélange à des molécules de l'autre composant ; en particulier c'est elle qui détermine la direction prédominante du transfert. Si $\alpha = 1$, le transfert d'énergie s'effectue dans les deux sens avec la même probabilité; si $\alpha > 1$, dans un mélange équimoléculaire, le transfert s'effectue de préférence de A à B ; si $\alpha < 1$ c'est le transfert dans le sens inverse qui prédomine.

Comparaison des équations obtenues en tenant compte de la redistribution de l'énergie dans les réactions de radiolyse de mélanges binaires avec les données expérimentales. — Nous avons indiqué plus haut que l'hypothèse admettant la capture complète des radicaux formés par les molécules du monomère était justifiée par les expériences dans les conditions où ont été effectuées les polymérisations radiochimiques du styrolène et du méthacrylate de méthyle. La vitesse de polymérisation en solution peut donc être exprimée par l'équation (6) :

$$V_A = K^{1/2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \mathcal{J}^{1/2} W_A^{1/2} \left[\frac{1 + \alpha\beta \frac{C_B}{C_A}}{1 + \alpha \frac{C_B}{C_A}} \right]^{1/2} C_A \qquad (6)$$

et la vitesse de polymérisation du monomère « en masse » par l'équation (6*a*) :

$$V_{A_1} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} K^{1/2} \mathcal{J}_1^{1/2} W_A^{1/2} C_A \qquad (6a)$$

En tenant compte du fait que $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0\,(\varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B)$ et $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_0\,\varepsilon_A C_A$ et en passant des concentrations aux fractions molaires, on obtient à partir de (6) et (6*a*) l'équation (7) qu'il est possible de confronter avec les données expérimentales :

$$\frac{V_A}{V_{A_1}} = \lambda \left(\frac{1 + \alpha\beta \frac{B}{A}}{1 + \alpha \frac{B}{A}} \right)^{1/2} A \qquad (7)$$

où :

$$\lambda = \frac{\left(A + \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} B \right)^{1/2}}{\left(A + \frac{V_B}{V_A} B \right)^{3/2}}$$

joue le rôle de multiplicateur correctif qui diffère peu de l'unité et ne dépend pratiquement pas de la composition du mélange.

Sur les figures 3 et 4 les courbes en trait plein représentent les courbes établies d'après l'équation (7) à partir des valeurs α et β indiquées dans le tableau 3. On voit que l'équation (7) rend parfaitement compte des résultats expérimentaux.

TABLEAU III

Valeurs de α et β pour certains systèmes binaires.

Système	α	β
Méthacrylate de méthyle — Acétate d'éthyle	1	1
Méthacrylate de méthyle-benzène	1,5	0,11
Méthacrylate de méthyle-tétrachlorure de carbone	45	2,4
Styrolène-tétrachlorure de carbone	30	19

La figure 3 permet de voir que la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle dans une solution d'acétate d'éthyle est proportionnelle à la concentration du monomère. La formation des radicaux à partir des molécules de méthacrylate de méthyle et d'acétate d'éthyle s'effectue avec la même probabilité (β = I). La probabilité de transfert d'énergie est la même pour les deux corps (α = I).

Dans le système méthacrylate de méthyle-benzène, l'énergie d'excitation est transférée des molécules du méthacrylate de méthyle aux molécules du benzène qui se décomposent en radicaux avec un rendement fortement inférieur à celui du méthacrylate de méthyle. Les solutions de styrolène et de méthacrylate de méthyle dans le tétrachlorure de carbone se caractérisent par les valeurs plus grandes de α et β. Le transfert d'énergie se produit de préférence du monomère au tétrachlorure de carbone dont les molécules se décomposent en radicaux avec une plus grande probabilité que les molécules de monomère. Il en résulte que l'efficacité du système (rendement total en radicaux libres) s'accroît fortement quand on dilue les monomères dans ce corps.

En utilisant les valeurs de β (tableau III) on peut ranger tous les composés étudiés selon leur aptitude relative W à produire des radicaux sous l'influence des rayons γ, en prenant le benzène comme unité.

L'ordre dans lequel les différentes molécules sont disposées dans cette série coïncide avec l'ordre établi par CHAPIRO [15] et par PRÉVOST-BERNAS [22] bien que les variations soient beaucoup plus faibles que celles trouvées par les auteurs français. Ceci provient probablement du fait que les valeurs de G établies par nous pour les monomères, sont deux à trois fois plus basses que celles qu'indiquent ces auteurs.

TABLEAU IV

Composés	W
Benzène	1
Styrolène	1,15
Méthacrylate de méthyle	9
Acétate d'éthyle	9
Tétrachlorure de carbone	22

Quand on ajoute du benzène à l'acétate de vinyle on observe une chute de la vitesse de polymérisation cependant comme le benzène inhibe la polymérisation de l'acétate de vinyle il n'a pas été possible de décider jusqu'à présent s'il s'agit, dans ce cas d'un transfert d'énergie. Cette question demande à être étudiée.

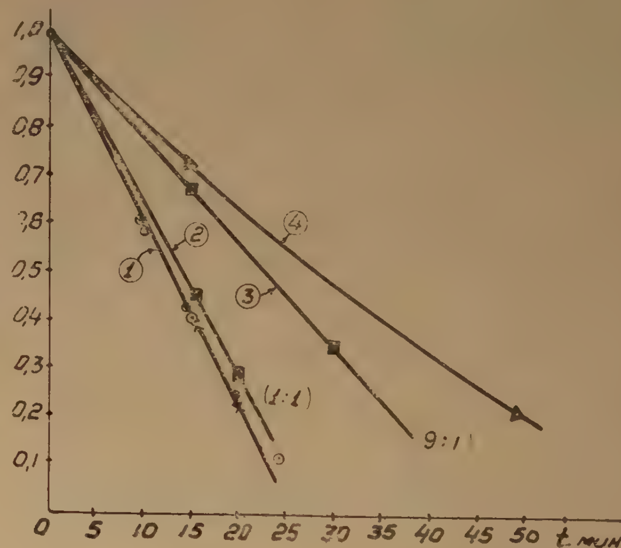


Fig. 5. — Décoloration du diphénylpicryl-hydrazyle dans différents mélanges.

1. Acétate d'éthyle, acétate de vinyle, acétate de vinyle + acétale d'éthyle (I:I).
2. Benzène + acétate de vinyle (I:I).
3. Benzène + acétate de vinyle (9:I).
4. Benzène.

Certaines données relatives à la redistribution de l'énergie dans le système acétate de vinyle-benzène peuvent être obtenues en déterminant le rendement en radicaux libres par la méthode utilisant le diphénylpicrylhydrazyle dont CHAPIRO [22, 23] s'est beaucoup servi dans ses travaux. La figure 5

montre que, comme il fallait s'y attendre, la vitesse de formation des radicaux sous l'influence du rayonnement γ est la même dans l'acétate d'éthyle, l'acétate de vinyle et dans le mélange équimoléculaire acétate de vinyle + acétate d'éthyle. La tendance du benzène à produire des radicaux par radiolyse est nettement inférieure à celle des composés que nous avons mentionnés plus haut. Toutefois la vitesse de la formation des radicaux dans le mélange équimoléculaire benzène-acétate de vinyle diffère peu de celle que l'on observe dans l'acétate de vinyle ou dans l'acétate d'éthyle purs. Ces résultats suggèrent qu'un transfert d'énergie a lieu des molécules excitées du benzène vers les molécules de l'acétate de vinyle.

Il n'est pas sans intérêt de comparer les comportements photochimique et radiochimique du système styrolène — tétrachlorure de carbone. La comparaison des figures 1 et 4 montre que l'allure de la courbe reliant la vitesse de la polymérisation à la composition du mélange est la même dans les deux cas. L'accélération de l'amorçage au cours de la photopolymérisation a été attribuée à une réaction efficace des molécules excitées du styrolène avec les molécules du tétrachlorure de carbone qui conduit à la formation des radicaux.

Toutefois, du point de vue cinétique, cette réaction est difficile à distinguer des réactions élémentaires successives :



$$C_6H_5\overset{*}{C}H = CH_2 + CCl_4 \rightarrow C_6H_5CH = CH_2 + \overset{*}{C}Cl_4 \rightarrow Cl + CCl_3$$

Il n'est donc pas invraisemblable que le même mécanisme opère dans les deux cas.

Les idées que nous venons de développer sur la redistribution de l'énergie entre les molécules excitées dans les mélanges binaires ont été appliquées à l'analyse de la réaction de radiolyse d'un mélange de benzène et de benzène-d_6, étudiée par Gordon et Burton [10]. La variation de la quantité globale d'hydrogène dégagée dans le mélange se traduit par une courbe concave du côté de l'axe des concentrations ce qui indique l'existence d'un phénomène de transfert d'énergie.

En appliquant à ces résultats l'équation (7), on a pu évaluer la valeur du paramètre α égal à 1,8, ce qui indique un transfert de l'énergie absorbée dans le mélange équimoléculaire du benzène vers de benzène-d_6. L'équation (7) qui tient compte du phénomène de transfert de l'énergie d'excitation est donc applicable à l'étude de différents cas de radiolyse de mélanges de substances organiques. Quand les réactions des radicaux primaires sont connues, comme c'est le cas des réactions de polymérisation, le degré et le sens des transferts de l'énergie d'excitation entre les molécules des composants du mélange et de leur aptitude relative à produire des radicaux libres peuvent être déterminés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bagdasarian C. S. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1944, **18**, 294. — *Acta physicochimica, U.R.S.S.*, 1944, **19**, 266.
(2) Bagdasarian C. S. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1947, **21**, 25.
(3) Bagdasarian C. S. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1948, **22**, 1181.
(4) Bagdasarian C. S. — *Comptes rendus à la Sixième conférence sur les composés macromoléculaires.* Edition de l'Ac. des Sciences de l'U.R.S.S. M.L., 1949, page 339.
(5) Bagdasarian C. S. — *Thèse.* Moscou, Institut Karpov, 1950.
(6) Bagdasarian C. S. et Milioutinskaia P. I. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1954, **28**, 492.
(7) Seitzer W., Goeckermann R. et Tobolsky A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 755.
(8) Jensen, Kharasch, et Urry. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 154.
(9) Manion J. et Burton M. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 560.
(10) Gordon S. et Burton M. — *Discuss., Faraday Soc*, 1952, **12**, 88.
(11) Burton M. et Patrick W. — *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 421.
(12) Patrick W. et Burton M. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 424.
(13) Nikitina T. S. et Bagdasarian C. S. — Sous presse.
(14) Chapiro A. — *J. Chim. phys.*, 1950, **47**, **764**.
(15) Chapiro A. — *J. Chim. phys.*, 1950, **47**, 747.
(16) Bradbury J. et Melville H. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **222** A., 456.
(17) Komon M., Kisseleva T. et Bessonov M. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1954, **28**, 2131.
(18) Bagdasarian C. S. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1953, **27**, 542.
(19) Conix A. et Smets G. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **10**, 525.
(20) Horikx M. et Hermans J. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **11**, 325.
(21) Bagdasarian C. S. et Milioutinskaia P. I. — *Zh. fiz. khim. U.R.S.S.*, 1953, **27**, 420.
(22) Prevost-Bernas A., Chapiro A., Cousin C., Landler I. et Magat M. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1952, **98**, n° 12.
(23) Chapiro A., Boag J. W., Ebert M. et Gray L. H. — *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 468.

DISCUSSION

M. Landler. — Le Professeur Medvedev a comparé le rendement quantique de formation des radicaux libres par action photochimique au rendement radiochimique. Il a trouvé que dans les deux cas le rapport entre les différents monomères n'est pas le même.

Je crois qu'il est assez difficile de tirer une conclusion de cette comparaison, étant donné que le rapport des rendements quantiques photochimiques dépend essentiellement de la longueur d'onde ; on peut choisir les longueurs d'onde pour lesquelles l'un des monomères formera des radicaux libres, et

l'autre pas du tout, et le rapport des rendements quantiques sera pratiquement infini. Par contre, les mêmes monomères pourront avoir des rendements quantiques très similaires en choisissant une autre longueur d'onde.

M. Chapiro. — J'ai été très heureux de connaître les résultats du travail présenté par le Professeur Medvedev qui apportent une confirmation et une extension de mon propre travail (*J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747). Je voudrais souligner plus particulièrement le très bon accord quantitatif entre les résultats cités par le Professeur Medvedev et les nôtres pour la polymérisation du styrolène et du méthacrylate de méthyle en masse (*C. R.* 1954, **238**, 1803, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 439) et du styrolène dans le CCl_4. Les différences qui semblent apparaître sont essentiellement dues au choix différent des unités pour exprimer des vitesses de polymérisation (moles l^{-1}-sec.$^{-1}$ et % de conversion par heure respectivement) et des valeurs des constantes cinétiques $k_p/k_t^{1/2}$ utilisées pour le calcul des G_R.

Je voudrais ajouter une remarque au sujet des résultats du Professeur Medvedev sur la polymérisation de l'acétate de vinyle. Les valeurs des G_R, trouvées pour ce monomère semblent décroître lorsque l'intensité des rayons γ croît (tabl. II). Je pense que ce phénomène peut s'interpréter par une déviation de la loi en $\sqrt{I}$ pour les vitesses aux fortes intensités qui, comme nous l'avons montré (*Congrès I.U.P.A.C.*, Milan 1954, à paraître ; voir aussi ce symposium), est due à la recombinaison des radicaux primaires entre eux ou avec les chaînes croissantes.

M. Magat. — Je voudrais insister sur un point de l'exposé de M. Medvedev. On a déjà signalé dans ce colloque (Bouby et Chapiro ; Chapiro, Magat, Prévot-Bernas et Sebban), le comportement radiochimique particulier des systèmes benzène-chloroforme et benzène-CCl_4 où de très faibles quantités des deux solvants chlorés augmentent beaucoup le nombre des radicaux produits. Deux explications pouvaient être envisagées — du point de vue de la théorie de Weiss, la forte sensibilisation par le CCl_4 pourrait provenir d'une meilleure « utilisation » des électrons lents (incapables de dissocier le benzène). D'un autre côté on pouvait envisager un phénomène de transfert d'excitation.

Le fait que M. Medvedev a observé des phénomènes analogues en photochimie, où des électrons libres ne sont pas mis en jeu, parait trancher la question en faveur de la deuxième hypothèse.

M. Medvedev. — Réponse à M. Landler : Il est évident que le rendement quantique photochimique dépend de la longueur d'onde. Il en résulte qu'une comparaison des valeurs absolues des rendements radiochimiques et photochimiques n'a pas de sens. Les résultats ont été rapprochés ici essentiellement pour montrer que les rendements photochimiques dépendaient davantage de la structure chimique des molécules que les rendements radiochimiques. L'effet du CCl_4 dans les expériences photochimiques est conservé qualitativement si les expériences sont effectuées à différentes longueurs d'onde.

Réponse à M. Chapiro : Si certains des radicaux primaires se recombinaient entre eux ou avec une chaîne croissante cela devrait se traduire par une déviation de la loi classique qui relie la vitesse de polymérisation à la masse moléculaire et qui a été établie en admettant une recombinaison bimoléculaire des chaînes croissantes, ceci est contraire aux résultats des expériences.

POLYMÉRISATION RADIOCHIMIQUE DES MONOMÈRES VINYLIQUES

par Adolphe CHAPIRO, Michel MAGAT, Annette PRÉVOT-BERNAS et Jeanne SEBBAN
(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris)

Manuscrit reçu le 9-5-55

SOMMAIRE

A la lumière de résultats récents, on réexamine certains aspects fondamentaux de la polymérisation radiochimique des composés vinyliques : nature des centres initiateurs, leur distribution dans l'espace, l'influence de l'intensité, des solvants, du polymère présent et de la température sur la cinétique de la réaction. On montre que l'amorçage se fait par des radicaux libres et que tout se passe pour la polymérisation comme si leur distribution dans l'espace, à l'état stationnaire, était uniforme. Ceci conduit à la proportionalité de la vitesse globale à la racine carrée de l'intensité. Cette relation est effectivement vérifiée par l'expérience dans plusieurs cas et dans un vaste domaine d'intensités. On montre que les déviations de cette loi que l'on observe dans certaines conditions sont liées à des particularités des réactions de propagation et de terminaison et non à celles de l'amorçage radiochimique.

Il en est de même pour la post-polymérisation observée dans les cas où le polymère précipite dans le milieu réactionnel.

HISTORIQUE

Dès avant la guerre, Hopwood et Phillips [1], Joliot [2] et Rexer [3] avaient montré qu'il était possible d'amorcer la polymérisation de différents composés vinyliques avec les rayons X, les rayons γ et les neutrons. Mais ce n'est que depuis sept à huit ans que l'étude systématique de ces réactions a été entreprise.

Dainton [4] et Collinson et Dainton [5] ont étudié la polymérisation, par les rayons X et γ, de l'acrylonitrile en solution aqueuse diluée. Ces auteurs ont montré que la réaction était amorcée par des radicaux libres, en particulier par les radicaux OH provenant de la radiolyse de l'eau et ils ont étudié l'influence de différents facteurs tels que la concentration du monomère et l'intensité du rayonnement sur la cinétique de la polymérisation.

Depuis 1948, un groupe de chercheurs de notre laboratoire a entrepris l'étude de la polymérisation d'un grand nombre de monomères dans différents solvants, en amorçant la réaction par les rayons γ [6] et les rayonnements mixtes du cyclotron et de la pile atomique [7, 8]. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration des monomères [6, 9] et de l'intensité du rayonnement [6, 7, 9 à 12] et nous avons cherché à préciser le rôle du milieu réactionnel (homogène ou hétérogène) [6, 13] et le mécanisme de la post-polymérisation [6, 12]. Depuis 1952, de nombreux chercheurs dans différents laboratoires [14 à 26] ont encore étendu le champ d'investigation de sorte qu'il est possible maintenant de dresser un tableau d'ensemble des caractères généraux de la polymérisation radiochimique. C'est ce que nous avons essayé de faire dans le présent article. Faute de place, nous nous bornerons, dans ce qui suit, à exposer les caractères de cette réaction qui sont directement liés à l'amorçage radiochimique. Dans la première partie, nous discuterons les principaux facteurs qui influent sur la réaction d'amorçage. Dans une deuxième partie, nous exposerons les résultats essentiels obtenus jusqu'à présent sur la relation entre la vitesse de polymérisation et l'intensité du rayonnement. Enfin, nous examinerons brièvement la post-polymérisation.

I. GÉNÉRALITÉS SUR LA POLYMÉRISATION RADIOCHIMIQUE

On sait que la polymérisation est une réaction en chaîne qui comprend les trois stades : amorçage, propagation et terminaison, auxquels il faut ajouter, dans certains cas, la réaction de transfert de chaîne. Les trois dernières réactions ne sont pas spécifiques de la polymérisation radiochimique, mais peuvent, dans certains cas, compliquer la réaction globale. Il est donc nécessaire d'en tenir compte dans toute interprétation si l'on ne veut pas attribuer aux processus radiochimiques des particularités dont ils ne sont pas responsables. Par contre, la réaction d'amorçage, déterminée par un acte radiochimique primaire, mérite un examen plus approfondi.

On sait, en effet, que la polymérisation vinylique peut être amorcée soit par des radicaux libres, soit par des ions (positifs ou négatifs), ce qui conduit à

deux types de réactions présentant des caractères très différents. Comme les rayonnements ionisants produisent à la fois des ions et des radicaux, le premier point à éclaircir est la nature des entités responsables de l'amorçage.

Un autre caractère important de l'amorçage radiochimique réside dans la distribution spatiale particulière des centres initiateurs, localisés initialement le long des trajectoires des particules ionisantes. Cette localisation peut entraîner des complications importantes pour la réaction globable.

Enfin, la nature chimique du milieu peut perturber l'amorçage radiochimique et il est nécessaire de tenir compte des substances étrangères (solvant, « inhibiteur », polymère) présentes au cours de l'irradiation.

1. Nature des centres initiateurs.

Quatre arguments expérimentaux démontrent que la polymérisation radiochimique est exclusivement amorcée par des radicaux libres.

1. Dainton (4) a montré que la polymérisation de l'acrylonitrile en solution aqueuse peut être provoquée par irradiation X ou γ, alors qu'elle ne peut pas être amorcée par des ions.

2. Nous avons montré que par addition de benzoquinone, on peut inhiber complètement la polymérisation du styrolène par les rayons γ (6) et par le rayonnement mixte de la pile (7). Or, on sait que la benzoquinone est un inhibiteur des polymérisations par radicaux libres, tandis qu'elle est sans effet sur les polymérisations ioniques. Schmitz et Lawton (14) ont retrouvé l'effet inhibiteur de la benzoquinone dans le cas de l'amorçage par les électrons accélérés. Ajoutons que l'inhibition par la benzoquinone reste totale, même en présence de solvants qui forment facilement des ions par capture d'électrons (CCl_4) ou qui favorisent particulièrement les polymérisations ioniques (nitrobenzène) (27).

3. On sait que la copolymérisation d'un mélange de styrolène et de méthacrylate de méthyle en quantités équimoléculaires conduit à un copolymère dont la teneur en styrolène est de 50 % dans le cas de la polymérisation radicalaire (28a), 99 % dans la polymérisation cationique et 1 % dans la polymérisation anionique (28b, 28c). Or, en amorçant la polymérisation d'un mélange équimoléculaire de styrolène et de méthacrylate par des rayonnements ionisants, Schmitz et Lawton (14b), Ballantine et Manowitz (16a), Seitzer et Tobolsky (18) et Lindsey et collaborateurs (19) ont trouvé un copolymère contenant 50 % de styrolène.

4. La polymérisation radiochimique est très sensible à la présence de traces d'oxygène comme toutes les polymérisations radicalaires,

Le fait que les ions produits par l'irradiation soient incapables d'amorcer la polymérisation peut paraître paradoxal. Ce phénomène est peut-être lié à la très courte durée de vie de ces ions qui ne dépasserait pas 10^{-13} secondes selon les théories récentes (29).

2. Distribution spatiale des radicaux libres.

On sait que lors de l'irradiation d'un liquide avec des rayons X ou γ les ions et les radicaux sont initialement localisés en grappes le long des trajectoires des particules ionisantes. La concentration initiale des radicaux est donc très hétérogène. L'un d'entre nous (30) a montré comment cette distribution hétérogène peut être mise en évidence dans certaines réactions radiochimiques où les radicaux primaires sont captés très rapidement. Cet effet est particulièrement marqué aux très faibles intensités. Par contre, si l'intensité est suffisamment élevée, la concentration stationnaire des radicaux devient quasi uniforme (30).

La question que nous devons, par conséquent, nous poser est de savoir dans quelle mesure une distribution non uniforme des radicaux peut influencer la cinétique de la polymérisation. Or, comme toutes les réactions en chaîne, la polymérisation est très sensible à des fluctuations de la concentration locale des radicaux libres. En effet, comme l'amorçage et la terminaison se font par radicaux libres, la concentration locale de ces radicaux sera déterminante pour la longueur des chaînes cinétiques. Dans le cas d'un rayonnement à ionisation très dense (rayons α), on peut prévoir que la plupart des chaînes seront amorcées et terminées à l'intérieur d'une même « colonne de radicaux », de sorte que la vitesse globale sera directement proportionnelle au nombre de trajectoires, c'est-à-dire à l'intensité totale I. Il en est de même dans le cas des rayons X ou γ si l'intensité est suffisamment petite pour que la distance moyenne entre deux grappes de radicaux soit grande par rapport au rayon de diffusion moyen des chaînes croissantes. Par contre, si la diffusion produit une uniformisation suffisante, on doit trouver pour la vitesse une loi porportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'amorçage, comme c'est le cas dans toutes les réactions de polymérisation non perturbées, catalytiques ou photochimiques (voir paragr. II, 1 *a*).

Or, l'expérience montre que la loi en $I^{1/2}$ est vérifiée dans un grand domaine d'intensités, dans tous les cas où la polymérisation s'effectue en phase homogène c'est-à-dire dans les systèmes suivants : styrolène en masse (6, 19) et en solution (6, 9, 43), méthacrylate en masse (11) (voir fig. 2 et 3). Par contre, on observe des déviations de la loi en $I^{1/2}$ si l'intensité devient très élevée (l'exposant de I est alors inférieur à 0,5).

ou si la polymérisation se produit en phase hétérogène, le polymère étant insoluble dans le milieu réactionnel. Dans ce dernier cas, l'exposant de I est généralement supérieur à 0,5. Ces déviations, qui seront discutées plus loin, ont des causes cinétiques indépendantes de la nature de la réaction d'amorçage.

On peut donc conclure de ce qui précède que pour les polymérisations en phase liquide, la distribution des radicaux est équivalente à une distribution uniforme. Ceci est probablement dû à la durée de vie relativement longue des chaînes croissantes et au fait que le processus de polymérisation équivaut lui-même à une diffusion des centres actifs.

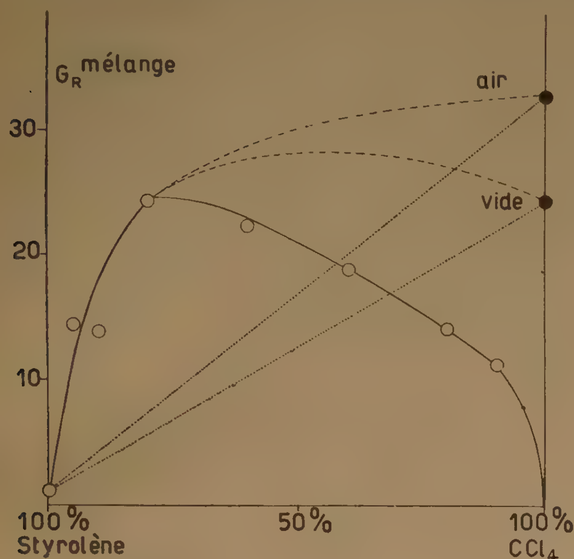


Fig. 1. — Rendement radiochimique en radicaux libres (G_R) du mélange binaire styrolène-tétrachlorure de carbone en fonction de la composition du mélange.

○○○ Valeurs déduites de la cinétique de la polymérisation ([6]).
●●● Résultats obtenus par la méthode du DPPH ([35]).

3. Influence des solvants.

Les solvants jouent un rôle spécifique dans l'amorçage des polymérisations radiochimiques. En effet, tandis que dans les polymérisations thermiques, photochimiques ou catalysées la présence du solvant entraîne exclusivement une diminution de la concentration du monomère, dans l'amorçage radiochimique, le solvant participe directement à la production des centres actifs par suite de l'absence de sélectivité dans l'action des rayonnements ionisants. La radiolyse de tous les composés présents au cours de l'irradiation formera donc des radicaux libres qui s'ajouteront aux radicaux provenant du monomère. Dans beaucoup de cas, le rendement en radicaux libres par 100 eV (G_R) est plus grand pour des solvants saturés que pour les monomères ([6, 34]). Aussi, de tels solvants joueront-ils le rôle de « sensibilisateurs radiochimiques », c'est-à-dire que la polymérisation sera plus rapide en solution que dans le monomère pur et ceci malgré l'effet de la dilution. Ces phénomènes sont particulièrement marqués dans le cas de la polymérisation du styrolène dans les solvants organiques ([6]) et de l'acrylonitrile dans l'eau ([4, 5]) (voir fig. 4) ; ils contribuent également à l'accroissement de vitesse dans la polymérisation du styrolène en émulsion ([16b]).

Nous avions initialement admis que les radicaux étaient formés dans le solvant et le monomère indépendamment les uns des autres et selon une loi d'additivité linéaire ([6]). Cette hypothèse s'est vérifiée dans certains cas, mais des expériences ultérieures ([32, 33]) ont montré l'existence de phénomènes de « protection » et de « sensibilisation » mutuelle entre les composants d'un mélange. Ceci explique probablement les rendements énergétiques anormalement élevés que nous avons trouvés dans certains cas ([34]). Un effet de sensibilisation particulièrement frappant se produit dans le système styrolène-tétrachlorure de carbone ([6, 34]). Nous avons représenté sur la figure 1 les valeurs des G_R pour différentes compositions du mélange calculées à partir de nos résultats antérieurs ([6]). Sur la même figure, nous avons porté les valeurs de G_R mesurées par la méthode du diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) dans le tétrachlorure de carbone pur en présence d'air ($G_R = 33$) et sous vide ($G_R = 24{,}5$) ([35]). On voit que les points obtenus avec de faibles teneurs en CCl_4 sont situés nettement au-dessus des droites en pointillés qui correspondent à une loi d'additivité linéaire des radicaux. Les courbes en pointillés présentent un parallélisme frappant avec certaines courbes obtenues pour les G_R des mélanges par la méthode du DPPH ([33]). Aux fortes dilutions, les points expérimentaux correspondent tous à des G_R trop petits, car dans ces conditions, une partie des radicaux primaires échappent à la capture par le monomère (voir plus loin).

Enfin, certaines substances qui sont des inhibiteurs (ou des « retardateurs ») dans les polymérisations classiques jouent le rôle de sensibilisateurs dans la polymérisation radiochimique en raison de leurs G_R élevés. Il en est ainsi des amines ([6]) et de l'hydroquinone ([27]) dans la polymérisation du styrolène par les rayons γ.

4. Influence du polymère formé.

Dès que le degré de conversion est assez élevé (supérieur à 10 % par exemple), le polymère formé,

au cours de la réaction joue lui-même le rôle de « diluant actif » dans l'amorçage. En effet, le polymère possède une structure chimique analogue à celle du monomère mais avec une double liaison vinylique en moins. Or, différents auteurs ont mis en évidence l'effet « protecteur » des doubles liaisons dans la radiolyse des hydrocarbures (36, 37), cet effet étant particulièrement important dans le cas des liaisons doubles conjuguées.

On peut donc prévoir que le polymère formé « sensibilisera » la polymérisation ultérieure.

Mais l'amorçage par le polymère entraîne une autre conséquence. En effet, cet amorçage peut se faire par des radicaux provenant soit d'une rupture de la chaîne principale des macromolécules, soit par arrachement d'un substituant latéral. Dans le premier cas, on obtient deux chaînes linéaires, mais dont la longueur moyenne est plus grande que celle des chaînes produites à partir des radicaux du monomère, car la longueur « normale » de ces chaînes est augmentée de la chaîne du macroradical. Dans le second cas, on obtient des chaînes ramifiées. Il en résulte que quel que soit le monomère considéré, on doit observer au cours de la polymérisation radiochimique une augmentation de la masse moléculaire avec le degré de conversion. Ce phénomène a été effectivement observé par BALLANTINE et MANOWITZ (16) dans la polymérisation du styrolène et du méthacrylate de méthyle par les rayons γ.

Ces résultats sont particulièrement frappants dans le cas du styrolène puisque ce monomère ne donne pas lieu à « l'effet de gel » (*) dans les conditions de polymérisation classiques. Un résultat analogue a été trouvé par LANDLER (7) dans la polymérisation du styrolène par le rayonnement mixte de la pile.

Notons cependant que le phénomène est, en réalité, plus complexe. Dans les expériences de BALLANTINE et MANOWITZ, l'augmentation de vitesse et de masse moléculaire est, en effet, due en partie à l'augmentation anormale de la viscosité du milieu et à l'échauffement local important qui en résulte (16).

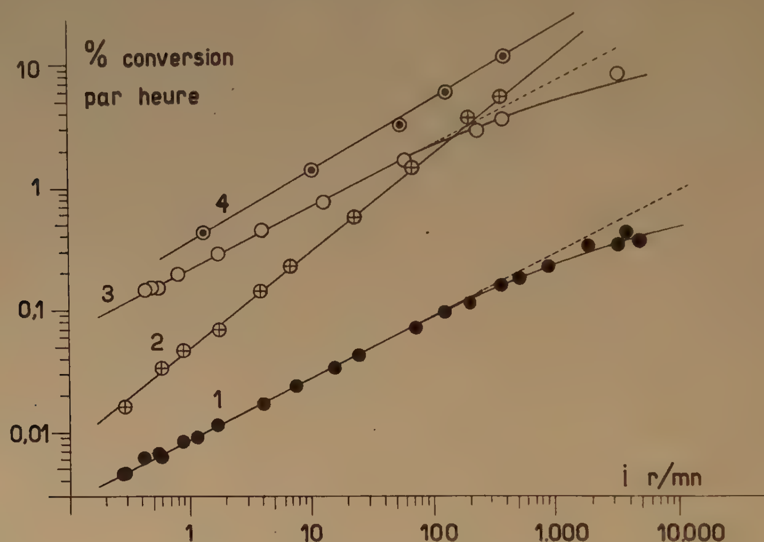


Fig. 2. — Vitesse de polymérisation des monomères purs en fonction de l'intensité des rayons γ.

Courbe 1 : styrolène (8, 10, 16, 16a).
Courbe 2 : acrylonitrile (12).
Courbe 3 : méthacrylate de méthyle (11, 16).
Courbe 4 : chlorure de vinyle (27).

Enfin, avec les polymères dont la radiolyse conduit à des chaînes ramifiées, on doit obtenir à la limite un réseau tridimensionnel. Ce phénomène a été observé par l'un d'entre nous (6) dans la polymérisation de l'acétate de vinyle. En effet, si l'on polymérise ce monomère avec des rayons γ, on observe, dès les faibles conversions, un « effet de gel » très marqué (6) et, pour des conversions supérieures à

(*) On désigne généralement par « effet de gel » l'augmentation de vitesse et de masse moléculaire que l'on observe dans la polymérisation de certains monomères dans les milieux très visqueux.

10 % environ, on obtient un gel tridimensionnel insoluble [27]. Rappelons que la polymérisation photochimique ou catalysée de l'acétate de vinyle évolue normalement jusqu'à des conversions d'au moins 20 % [38, 39] (*).

5. Influence de la température.

L'influence de la température sur la polymérisation radiochimique n'a été encore que très peu étudiée, peut-être parce que les effets auxquels on doit s'attendre sont les mêmes que pour la polymérisation photochimique.

Ainsi, la vitesse d'amorçage étant dans une très large mesure indépendante de la température, seule la constante de vitesse de propagation k_p variera de façon notable. En effet, l'énergie d'activation de la terminaison $E_t^{\mp}$ est toujours très petite. On doit donc s'attendre à ce que la vitesse globale proportionnelle à $k_p/k_t^{1/2}$ augmente avec la température, l'énergie d'activation correspondante étant pratiquement égale à E_p (énergie d'activation de la propagation). C'est effectivement ce qui a été trouvé par Ballantine et Manowitz [16] pour la polymérisation du styrolène et du méthacrylate de méthyle.

En ce qui concerne la variation des poids moléculaires avec la température deux cas sont à distinguer :

a) Si le tranfert est négligeable, c'est-à-dire si la longueur moyenne des chaînes est déterminée uniquement par le rapport $\frac{k_p}{(I.\ k_t)^{1/2}}$ une élévation de la température entraînera une augmentation du poids moléculaire moyen, ce qui a été effectivement observé par Ballantine et Manowitz [16] pour le styrolène et le méthacrylate de méthyle.

b) Si, par contre, la longueur des chaînes est déterminée essentiellement par la réaction de transfert (cas du chlorure de vinyle, par exemple), l'augmentation de la constante de vitesse de transfert (qui possède une énergie d'activation $E_{tr}^{\pm}$ supérieure à E_p) surcompensera l'effet décrit ci-dessus et on doit observer au contraire une diminution des poids moléculaires moyens quand la température augmente.

Il peut d'ailleurs se produire que l'un ou l'autre de ces deux effets devienne prédominant dans des intervalles de température différents.

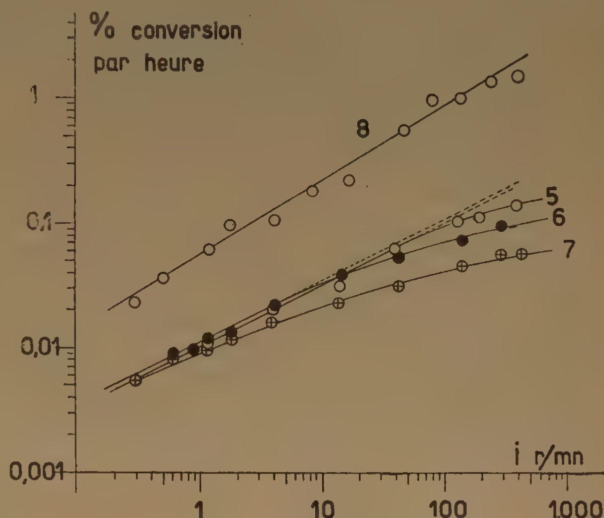


Fig. 3. — Vitesse de polymérisation du styrolène en solution en fonction de l'intensité des rayons γ.

Courbe 5 : 40 % de styrolène (en moles) dans le toluène [43].
Courbe 6 : 20 % de styrolène (en moles) dans le toluène [9].
Courbe 7 : 10 % de styrolène (en moles) dans le toluène [9].
Courbe 8 : 10 % de styrolène (en moles) dans le propanol [44].

Enfin, comme nous l'avons montré antérieurement [9], la déviation de la loi en $I^{1/2}$ aux fortes intensités doit apparaître à des intensités d'autant plus fortes que la température est plus élevée. En effet, cette déviation est due à la compétition entre les réactions (II), (III) et (VI) (voir paragr. II, 1 *a*) et une élévation de température doit favoriser la réaction (III) qui seule exige une énergie d'activation importante.

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX PARTICULIERS ET LEUR INTERPRÉTATION

1. Relation entre la vitesse de polymérisation et l'intensité du rayonnement ionisant.

Nous avons déjà indiqué ci-dessus que les vitesses de polymérisation du styrolène et du méthacrylate de méthyle étaient proportionnelles à $I^{1/2}$ dans un grand intervalle d'intensités, mais que l'on observait parfois certaines déviations de cette loi. Ces déviations

(*) Il faut remarquer que le processus de réticulation dont il s'agit ici est très différent de celui que l'on observe par irradiation de certains polymères à l'état solide [40, 41] ou en solution dans un solvant « inerte » [42] puisque dans ces deux derniers cas, les branches latérales et les ponts intermoléculaires se forment par interaction entre macroradicaux alors que dans le processus décrit ici les branches et les ponts sont créés par la polymérisation du monomère qui se greffe sur les chaînes principales.

ne sont pas dues à des caractéristiques spécifiques de l'amorçage radiochimique, mais à la cinétique des réactions consécutives. Nous nous proposons maintenant d'examiner ce point plus en détail en utilisant l'ensemble des données expérimentales publiées jusqu'à présent et des résultats récents acquis dans notre laboratoire. Ces données sont rassemblées dans les figures 2, 3 et 4, où nous avons porté en échelles logarithmiques, les conversions par heure en fonction de l'intensité en roentgen/min., rapportée à une dosimétrie basée sur $G_{Fe}{}^{+++} = 20{,}8$ (*). Dans cette représentation, la pente α des courbes est égale à l'exposant de I dans la relation $V = kI^{\alpha}$.

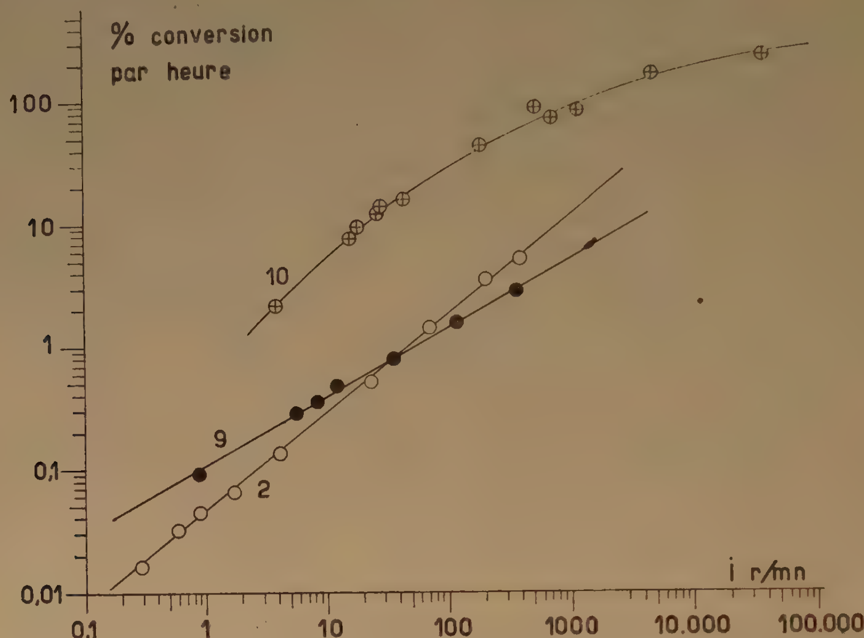


Fig. 4. — Vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile pur et en solution en fonction de l'intensité des rayons γ.

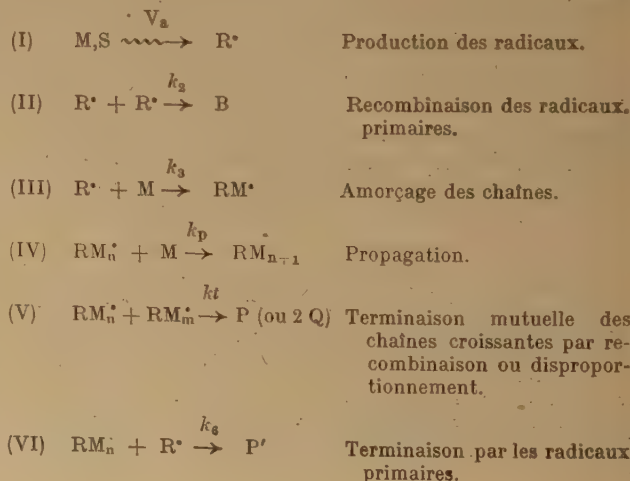
Courbe 2 : acrylonitrile pur [12].
Courbe 9 : 30 % d'acrylonitrile (en moles) dans la diméthlyformamide [31].
Courbe 10 : solution aqueuse d'acrylonitrile 0,5 M [5].

a) *Polymérisation en phase homogène.*

Examinons d'abord les résultats se rapportant aux systèmes de polymérisations en phase homogène, à savoir au styrolène pur [6, 10, 15, 16, 16a] et en solution dans le toluène [9, 43] et au méthacrylate de méthyle pur [11, 16].

On voit sur les figures 2 et 3 que si l'intensité n'est pas trop élevée, la pente est égale à ½, mais pour des intensités plus élevées, l'exposant α prend des valeurs inférieures à ½ et tend à la limite vers 0. Nous avons donné dans un travail antérieur [9] l'interprétation quantitative détaillée de ce phénomène dont nous nous contenterons de rappeler ici les points essentiels.

Le schéma cinétique complet de la polymérisation s'écrit :



(I)	$M,S \xrightarrow{V_a} R^{\bullet}$	Production des radicaux.
(II)	$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_2} B$	Recombinaison des radicaux primaires.
(III)	$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_3} RM^{\bullet}$	Amorçage des chaînes.
(IV)	$RM_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_{n+1}$	Propagation.
(V)	$RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \xrightarrow{kt} P$ (ou 2 Q)	Terminaison mutuelle des chaînes croissantes par recombinaison ou disproportionnement.
(VI)	$RM_n^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_6} P'$	Terminaison par les radicaux primaires.

(*) Tous les résultats ont été recalculés pour satisfaire à cette convention [5, 15, 16].

Il est souvent permis de négliger les réactions (II) et (VI) (éliminant les radicaux primaires) par rapport aux réactions (III) et (V). On obtient, dans ce cas une vitesse globale proportionnelle à $V_a^{1/2}$. Il n'en est plus de même si la concentration en radicaux primaires R· devient importante. Dans ce cas, une partie des radicaux, au lieu de réagir avec M selon la réaction (III), se recombinera ou sera utilisée pour la terminaison des chaînes selon (VI). Si ce dernier mécanisme de terminaison prédomine largement, on trouve que la vitesse globale devient indépendante de la vitesse de production des radicaux, c'est-à-dire proportionnelle à V_a^0 [9]. Si les mécanismes (V) et (VI) coexistent, on obtiendra une loi en V_a^{α} où $0 < \alpha < \frac{1}{2}$. C'est ce qui se produit effectivement pour des rayonnements de très forte intensité.

On remarquera qu'il s'agit en somme d'une compétition entre les réactions (II) et (VI) d'un côté et la réaction (III) de l'autre. Il est évident que la réaction (III) peut être défavorisée d'une part par une diminution de la concentration en monomère (dilution dans un solvant par exemple), d'autre part par un abaissement de la température, la réaction (III) étant la seule à exiger une énergie d'activation notable (5 à 8 kcal.).

On voit sur la figure 3 l'importance de l'effet de dilution du styrolène dans le toluène. La déviation de la loi en $I^{1/2}$ apparaît pour des intensités de plus en plus faibles, au fur et à mesure que la concentration en monomère décroît. Pour des concentrations inférieures à 10 % en moles, on trouve $\alpha < 0{,}5$ dans tout le domaine d'intensités étudié [43].

Le toluène a été choisi dans ces expériences en vue de réduire au minimum l'augmentation du nombre de radicaux due au remplacement du monomère par un solvant à G_R plus élevé. Si le G_R du solvant est très élevé (comme c'est le cas pour $CHCl_3$ et CCl_4), la concentration stationnaire en radicaux primaires l'est aussi et la déviation de la loi en $I^{1/2}$ apparaît, à concentration de monomère égale, pour des intensités plus faibles que dans les mélanges styrolène-toluène. Nous avons déjà signalé ce point (paragr. I, 3).

De même, on voit sur la figure 2 que la déviation de la loi en $I^{1/2}$ se produit pour le méthacrylate de méthyle à des intensités plus faibles que pour le styrolène. Ceci est dû d'une part au fait que le G_R du méthacrylate de méthyle est environ quinze fois plus élevé que celui du styrolène [6, 34] et, d'autre part, au fait que la réactivité de la double liaison (et partant k_3) est plus grande dans le styrolène que dans le méthacrylate de méthyle.

Remarquons enfin que si l'on pousse la conversion jusqu'à un taux suffisamment élevé pour que l'« effet gel » apparaisse, on peut s'attendre à observer des valeurs α supérieures à 0,5. En effet, Burnett [51] a trouvé un exposant α compris entre 0,7 et 0,8 dans la polymérisation du méthacrylate de méthyle à des degrés de conversions supérieurs à 20 % en amorçant la réaction par des méthodes classiques.

b) *Polymérisation en phase hétérogène.*

Si le polymère n'est pas soluble dans le monomère ou dans le mélange monomère-diluant, il se forme au cours de la polymérisation deux phases distinctes, l'une enrichie en monomère, l'autre en polymère. Cette dernière peut se présenter soit sous forme de coacervat, soit sous forme de poudre. Dans les deux cas, la cinétique de la polymérisation se trouve perturbée, les perturbations ayant toutefois des caractères différents [6]. Nous n'allons considérer ici que les cas où le polymère précipite sous forme de poudre. Les systèmes de ce type, étudiées par amorçage radiochimique sont : l'acrylonitrile pur [12] et en solution aqueuse [4, 5], le chlorure de vinyle pur [27] et le styrolène en solution diluée dans le propanol [44].

Tous ces systèmes ont en commun les caractères suivants :

1. la vitesse de la réaction augmente au fur et à mesure que la réaction progresse et ceci jusqu'à des degrés de conversion assez élevés. Cet effet s'observe quel que soit le mode d'amorçage : catalytique, photochimique ou radiochimique ;

2. si l'amorçage est effectué par voie photochimique ou radiochimique, il est possible d'observer un post-effet très important, la polymérisation se poursuivant plusieurs semaines après la fin de l'irradiation. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

Il apparaît donc qu'il s'agit là de réactions dans lesquelles l'état quasi-stationnaire n'est pas atteint au moins jusqu'à des degrés de conversion assez élevés. En partant de cette idée, l'un de nous a réussi à décrire avec une assez bonne approximation la polymérisation du chlorure de vinyle pur [45]. Par contre, les autres systèmes étudiés ne cadrent pas bien avec l'équation théorique proposée.

Il en résulte qu'il n'y a pas de définition immédiate de la vitesse de la réaction, celle-ci variant continuellement avec le degré de conversion.

Dans le cas de l'acrylonitrile pur, polymérisé par les rayons γ, la vitesse est pratiquement constante à partir de conversions de l'ordre de 5 %. C'est cette vitesse que nous avons portée sur la courbe 2 (fig. 2). On obtient ainsi un exposant $\alpha = 0{,}75 \pm 0{,}05$. Une valeur analogue de α vient d'être trouvée

également pour des solutions d'acrylonitrile à 93 % (en moles) dans l'eau et dans le méthanol [31].

Par contre, BERSTEIN et coll. [17], qui ont défini leur vitesse de réaction comme le degré de conversion pour une dose donnée, ont trouvé pour α une valeur de l'ordre de 0,68.

Pour la polymérisation de l'acrylonitrile en solution aqueuse diluée, COLLINSON et DAINTON [5] ont considéré, comme nous, la partie linéaire des courbes expérimentales (*) et ils ont trouvé un exposant α variant de 0,95 pour les intensités les plus faibles à 0,25 pour les intensités fortes (courbe 10, fig. 4).

Pour le chlorure de vinyle et le styrolène dissous dans le propanol, on ne trouve pas de partie linéaire sur la courbe degré de conversion-temps jusqu'à des conversions de l'ordre de 60-80 %. Nous avons donc arbitrairement adopté comme vitesse de réaction la vitesse au voisinage de 10 % de conversion. L'imprécision d'une telle détermination explique la dispersion des points expérimentaux (courbes 4 et 8, fig. 2 et 3). Les exposants α sont, dans ces deux cas, 0,55 et 0,65 respectivement.

On voit donc que dans toutes les polymérisations de ce type, l'exposant de l'intensité est supérieur à 0,5 et se trouve parfois assez voisin de 1. On peut être tenté d'interpréter cette observation comme une indication de la distribution non homogène des radicaux formés par radiolyse [voir par exemple DAINTON [4] et COLLINSON et DAINTON [5]]. Nous ne pensons pas que cette interprétation soit correcte. En effet, des déviations de la loi en $I^{1/2}$ vers des valeurs de α plus élevées ont été fréquemment observées pour des polymérisations en milieu précipitant amorcées par des catalyseurs chimiques. C'est le cas, par exemple, de l'acrylonitrile [46, 47], (α = 0,75-0,82) (**), du chlorotrifluoroéthylène [48] (α=0,7-0,8), ainsi que de la copolymérisation du styrolène avec l'anhydride maléique [49] (α = 0,65) [voir aussi [45]].

D'autre part, si l'on dissout l'acrylonitrile dans la diméthylformamide (solution à 30 % en moles), le mélange étant un solvant du polymère, on observe dès le début une vitesse constante et l'exposant α tombe à 0,55 [31] (courbe 9, fig. 4).

Il paraît donc que l'exposant élevé de l'intensité, observé dans le cas de la polymérisation radiochimique en milieu précipitant, est lié à une modification des stades ultérieurs de la polymérisation, plutôt qu'à des caractères spécifiques de l'acte d'amorçage.

Enfin, on peut prévoir que, comme pour les systèmes homogènes, l'exposant α soit abaissé si l'on utilise des intensités élevées ou si l'on effectue la réaction dans des solutions diluées de monomère. Effectivement, COLLINSON et DAINTON [5] ont trouvé que dans les solutions aqueuses très diluées, aux fortes intensités, l'exposant tombe à des valeurs inférieures à 0,5. Evidemment, il nous paraît peu probable que cette variation de α avec l'intensité puisse être décrite par les mêmes expressions que dans le cas des systèmes homogènes [9].

2. Post-polymérisation.

Nous avons déjà indiqué que les polymérisations en milieu précipitant donnent lieu à des post-effets qui sont parfois de très longue durée. Ainsi, dans l'acrylonitrile pur, si l'on arrête l'irradiation (intensité 376 r/min.) à une conversion de 7 %, on observe à 30° C une post-polymérisation dont la vitesse ne tombe au 1/1.000 de la vitesse initiale qu'au bout de cent jours [12].

Cette post-polymérisation n'est pas spécifique du mode d'amorçage radiochimique, car elle s'observe aussi dans les polymérisations photochimiques [47]. Elle n'est pas non plus caractéristique du polymère, car elle se produit également dans les solutions diluées de styrolène dans les alcools [6], et disparaît, par contre, dans les solutions d'acrylonitrile dans la diméthylformamide [13]. Nous pouvons donc en déduire que cette post-polymérisation est liée à la nature hétérogène du milieu réactionnel. On admet, en général, que dans de telles conditions, les chaînes croissantes, immobilisées dans des grains du précipité, n'arrivent que très difficilement à se désactiver par terminaison mutuelle tandis que leur croissance peut se poursuivre jusqu'à un certain point grâce à la diffusion du monomère [6, 47]. Cependant, le phénomène est en réalité plus complexe. En effet, si l'on suit la post-polymérisation en fonction du temps, on s'aperçoit qu'elle peut être très bien représentée par l'expression :

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p}{k_t}[M]\log(1 + [M^{\cdot}_o]\,k_t\,t)$$

qui a été dérivée par l'un de nous dans l'hypothèse d'une disparition des chaînes croissantes par terminaison bimoléculaire [6]. Cependant, si l'on attend que la vitesse de la post-polymérisation tombe au 1/1.000 de sa valeur initiale, ce qui correspondrait à la disparition de 99,9 % des radicaux et que l'on chauffe ensuite le mélange polymère/monomère à 60°, la post-polymérisation s'accélère à nouveau et se poursuit avec une vitesse du même ordre qu'ini-

(*) On remarquera sur la courbe 10 (fig. 4) que certaines vitesses dépassent 100 % de conversion par heure. Il s'agit évidemment d'extrapolation de la partie linéaire dans lesquelles on néglige le ralentissement de la réaction aux conversions très élevées qui résulte de la consommation du monomère.

(**) Pour une interprétation qualitative de la valeur élevée de α dans ce cas, voir BAMFORD et coll. [47, 49, 50].

tialement. Ce résultat indique soit que les chaînes actives n'ont pas disparu, soit que des chaînes dont la croissance et la recombinaison étaient impossibles à 30° recommencent à croître à 60°. Ce qui importe ici, c'est qu'un phénomène analogue avait été observé antérieurement par Bamford et Jenkins (47) pour la post-polymérisation photochimique de l'acrylonitrile, ce qui constitue une confirmation de notre point de vue que la post-polymérisation observée n'est pas spécifique de l'amorçage radiochimique.

CONCLUSION

Voici les points les plus significatifs résultant de notre étude sur l'amorçage radiochimique de la polymérisation :

1. l'amorçage est dû exclusivement à des radicaux libres ;

2. le solvant ne joue pas uniquement le rôle d'un diluant inerte, mais participe à la formation des radicaux primaires. La loi d'additivité pour les radicaux produits à partir du monomère et du ou des solvants, postulée antérieurement, n'est pas toujours vérifiée ;

3. le polymère formé joue aussi un rôle actif. S'il n'est pas éliminé du champ d'irradiation au fur et à mesure de sa formation, on doit s'attendre à la formation de chaînes anormalement longues ou de chaînes ramifiées ;

4. dans l'état actuel de nos connaissances, l'analyse de la cinétique de polymérisation ne fait pas apparaître la non-uniformité de la distribution des radicaux primaires. Les anomalies quelquefois observées semblent liées à une modification des stades ultérieurs de la polymérisation plutôt qu'à des caractères spécifiques de l'acte d'amorçage.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Hopwood F. L. et Phillips J. T. — *Nature*, 1939, **143**, 640 ; *Brit. J. Radiol.*, 1940, **13**, 1221.
(2) Joliot F. — *B. F.*, 1939, nº de dépôt : 451131.
(3) Rexer E. — *Reichsber. Phys. Beihefte phys. (Z.)*, 1944, **1**, 111.
(4) Dainton F. S. — *Nature*, 1947, **160**, 268 ; *J. Phys. coll. chem.*, 1948, **52**, 490.
(5) Collinson E. et Dainton F. S. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 212.
(6) Chapiro A. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747, 764 ; *C. R.*, 1949, **228**, 1490 ; *C. R.*, 1949, **229**, 827.
(7) Landler Y. — *Thèse Paris*, 1952.
Landler Y. et Magat M. — *C. R.*, 1948, **226**, 1720.
(8) Cousin C. — *Thèse Paris*, 1953.
(9) Chapiro A., Magat M., Sebban J. et Wahl P. — *Symp. Intern. Chim. Macromol.*, Milan, sept. 1954 (sous presse)
(10) Chapiro A. et Wahl P. — *C. R.*, 1954, **238**, 1803.
(11) Chapiro A. et Migirdicyan E. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 439.
(12) Prévot-Bernas A. et Sebban J. — *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(13) Prévot-Bernas A. — *C. R.*, 1953, **237**, 1686.
(14) Schmitz J. V. et Lawton E. J. — *Science*, 1951, **113**, 718. *(b)* XIIe Congrès I.U.P.A.C., New-York, sept. 1951.
(15) Manowitz B., Horrigan R. V. et Bretton R. H. — *B.N.L.*, 1951, **141** (T-27).
(16) Ballantine D. et Manowitz B. — *B.N.L.*, 1953, **229** (T-35) ; *(b) B.N.L.*, 1954, **294** (T-50) ; *(c) B.N.L.*, 1954, **317** (T-53).
(d) Ballantine D. — Communication personnelle.
(17) Berstein I. A., Farmer E. C., Rothschild W. G. et Spalding F. F. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1303.
(18) Seitzer W. H., Goeckermann R. H. et Tobolsky A. V. — *J.A.C.S.*, 1953, **75**, 755 ; Congrès Am. Chem. Soc., New-York, sept. 1954.
(19) Lindsey H., Brown D. E. et Pletcher D. W. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1954, **29**, nº 3, 14.
(20) Schulz R., Renner G., Henglein A. et Kern W. — *Makromol. Chem.*, 1954, **12**, 20.
(21) Henglein A. et Schulz R. — *Z. Naturf.*, 1954, **9 b**, nº 9.
(22) Mesrobian R. B., Ander P., Ballantine D. et Dienes G. J. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 565.
(23) Majury T. G. — *J. polym. Sc.*, 1955, **15**, 297.
(24) Lewis J. G., Martin J. J. et Anderson L. C. — *Chem. Eng. Progr.*, 1954, **50**, nº 5, 249.
(25) Hayward J. C. et Bretton R. H. — *Int. congr. Nuclear engineering. Univ. of Michigan*, juin 1954.
(26) *Imperial Chemical Industries B.F.*, 1062.004, 1953.
(27) Chapiro A. — Résultats non publiés.
(28 *a*) Lewis F. M., Walling C., Cummings W., Briggs E. R. et Mayo F. R. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1519.
(28 *b*) Landler Y. — *C. R.*, 1950, **230**, 539.
(28 *c*) Walling C., Briggs E. R., Cummings N. et Mayo F. R. — *J.A.C.S.*, 1950, **72**, 48.
(29) Samuel A. H. et Magée J. L. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1080.
(30) Chapiro A. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 165.
(31) Bensasson R. — Résultats non publiés.
(32) Manion J. P. et Burton M. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 560.
(33) Bouby L. et Chapiro A. — Ce symposium.
(34) Prévot-Bernas A., Chapiro A., Cousin C., Landler Y. et Magat M. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 98 et 130.
(35) Bouby L. — Résultats non publiés.
(36) Burton M. — *J. phys. coll. Chem.*, 1947, **51**, 786.
(37) Charlesby A. — *Rad. Res.*, 1955, **2**, 96.
(38) Burnett G. M. et Melville H. W. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **189**, 456.
(39) Matheson M. S., Auer E. E., Bevilacqua E. B. et Hart E. J. — *J.A.C.S.*, 1949, **71**, 2610.
(40) Charlesby A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **2-215**, 187.
(41) Lawton E. J., Buèche A. M. et Balwit J. S. — *Nature*, 1953, **172**, 76.
(42) Charlesby A. et Alexander P. — Ce symposium.
(43) Sebban J. — Résultats non publiés.
(44) Chapiro A. et Wahl P. — Résultats non publiés.
(45) Magat M. — *J. Polym. Sc.*, 1955, **16**, 491.
(46) Thomas W. M. et Pellon J. J. — *J. polym. Sc.*, 1954, **13**, 329.
(47) Bamford C. H. et Jenkins A. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A-216**, 515 ; 1955, **A-228**, 220.
(48) Thomas W. M. et O'Shaughnessy M. T. — *J. Polym. Sc.*, 1953, **11**, 455.

(49) Bamford C. H. et Barb W. G. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1953, **14**, 208.
(50) Bamford C. H., Barb W. G. et Jenkins A. D. — *Nature*, 1952, **169**, 1044.
(51) Burnett G. M. — *Contribution à la discussion Symp. Internat. Chim. Macromol. Milan*, sept. 1954.

DISCUSSION

M. Haïssinsky. — Est-ce que l'assertion que l'amorçage des polymérisations par les radiations ionisantes est purement radicalaire est valable aussi pour les solutions aqueuses ? Peut-on admettre que l'électron hydraté dans le sens de Platzman est capable d'amorcer des polymérisations ? Si la réponse aux deux questions est affirmative doit-on en conclure que cet électron ne joue pratiquement aucun rôle dans la radiochimie des solutions aqueuses ?

M. Landler. — Il ne me semble pas étonnant qu'on n'ait pu mettre en évidence une polymérisation amorcée par des ions, formés par l'effet des rayonnements. En effet, pour qu'une polymérisation ionique puisse avoir lieu, il faut satisfaire à un certain nombre de conditions, comme par exemple, faible énergie de solvatation, faible affinité électronique de l'ion attaquant, énergie de liaison élevée entre l'ion et le monomère, stabilité de l'ion de carbone résultant etc., etc...

C'est ainsi qu'un très petit nombre seulement de systèmes ioniques sont capables d'amorcer la polymérisation. Au cours de l'irradiation d'un mélange on aura, par conséquent, une plus grande probabilité de former des ions inefficaces. On doit admettre, en outre, que les électrons formés sous l'effet du rayonnement sont captés par les molécules ou fragments ayant la plus forte affinité électronique, ainsi l'ion formé n'aura pas de tendance à céder son électron au monomère et ce facteur exclut déjà en lui-même la possibilité de l'amorçage ionique.

M. Magat. — Je ne puis que m'associer à la réponse faite par M. Landler à la question de M. Haissinsky : diverses conditions doivent être remplies pour que les ions puissent amorcer une polymérisation cationique ou anionique. Du fait que dans les expériences sur la polymérisation radiochimique, en solution aqueuses en particulier, on n'a pas observé de polymérisation ionique, on ne saurait en déduire que les ions n'existent pas.

RÉTICULATION DES POLYMÈRES EN SOLUTION AQUEUSE PAR LES RAYONS GAMMA

par Arthur CHARLESBY (*) et Peter ALEXANDER

Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England
Chester Beatty Research Institute, Royal Cancer Hospital, London

(Traduit par A. Chapiro)

Manuscrit reçu le 4-4-55

SOMMAIRE

On a étudié l'effet des rayons X et γ sur un certain nombre de polymères vinyliques en solution aqueuse. Certains polymères (comme l'acide polyméthacrylique) sont dégradés à toutes concentrations, tandis que d'autres sont seulement dégradés s'ils sont irradiés à des concentrations inférieures ou égales à 0,5 %, mais sont réticulés et se séparent sous forme de gel si la concentration est plus élevée.

On décrit l'influence de différents facteurs sur la réticulation de la polyvinylpyrrolidone.

Des interprétations théoriques ont été développées 1. dans le cas où les ponts intermoléculaires résultent de l'interaction d'une molécule activée avec une molécule ordinaire ; 2. dans le cas où la molécule de polymère est rompue en *deux* fragments à extrémités actives qui peuvent ensuite produire la réticulation. Les résultats expérimentaux sont en accord avec le deuxième mécanisme désigné par « réticulation en bout » (« end-linking ») ; ce cas est développé en détail. Les résultats ne peuvent pas être interprétés par le mécanisme des molécules activées.

Certaines substances ajoutées au système jouent le rôle d'agents protecteurs, c'est-à-dire qu'ils retardent la réticulation et la formation du gel. Cette action protectrice peut s'effectuer de deux façons : 1. par neutralisation d'un centre actif l'empêchant ainsi de participer à la réticulation ; 2. par une action compétitive sur les radicaux libres formés dans l'eau avant que ceux-ci aient pu réagir sur le polymère. Des résultats détaillés sont donnés dans le cas de la thiourée qui semble réagir selon le mécanisme de compétition ; ces résultats sont en accord avec la relation théorique établie pour ce type de réaction.

Charlesby a déjà montré (1) que les polymères organiques soumis à l'action des rayonnements ionisants sont soit réticulés soit dégradés en produits de bas poids moléculaire. Une étude chimique détaillée de la dégradation du polyméthacrylate de méthyle et du polyisobutylène a conduit Alexander, Charlesby et coll. (2) à émettre une hypothèse de travail selon laquelle la dégradation ne se produisait que lorsque les fragments résultant de la rupture de la chaîne principale du polymère étaient capables de se réarranger pour donner deux composés inactifs. Si un tel réarrangement est impossible, c'est la réticulation qui prédomine. Dans ces expériences avec des polymères à l'état solide, l'action des rayonnements est évidemment « directe » et l'énergie qui produit les réactions chimiques observées est absorbée par les molécules mêmes qui réagissent. Cependant, il n'est pas nécessaire que l'énergie soit utilisée à l'endroit même où elle est absorbée et il y a des raisons de penser (3) qu'elle peut être transférée rapidement à des distances relativement grandes dans les systèmes macromoléculaires. On peut en conclure que l'action « directe » peut être modifiée par des facteurs externes tels que l'oxygène, les agents protecteurs et les variations de température, facteurs que l'on supposait actifs seulement dans les effets « indirects » des radiations, dans lesquels l'énergie est utilisée pour activer un solvant (dans les systèmes biologiques le solvant, l'eau, est transformé en radicaux libres) qui attaque ensuite le soluté.

Alexander et Fox (4) ont montré que les acides polyacrylique et polyméthacrylique étaient dégradés par irradiation dans des solutions aqueuses très diluées et que cette réaction n'avait lieu qu'en présence d'oxygène dissous. Magat et ses collaborateurs (5) ont trouvé des effets exactement semblables en irradiant le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrolène dans des solvants organiques, le rôle exact de l'oxygène pouvant d'ailleurs différer dans les systèmes aqueux et non aqueux. Une étude sur le rôle de l'oxygène est compliquée par le fait que les acides polyméthacrylique et polyacrylique et peut-être même tous les polymères vinyliques renferment des groupes peroxydiques provenant de leur préparation d'où il résulte qu'ils sont dégradés même en absence d'oxygène (6). Ce n'est que lorsque ces groupes peroxydiques sont décomposés par chauffage que ces polymères deviennent stables à l'irradiation en solution désoxygénée. Aussi est-il difficile de conclure d'après nos observations, selon lesquelles certains polymères tels que l'alcool polyvinylique et le polystyrolène sulfoné sont dégradés

---

(*) Maintenant à T. I. Research Laboratories, Hinxton Hall Cambridge.

même en solution aqueuse exempte d'oxygène, si ces effets sont dus à un mécanisme différent ou à la présence de groupes peroxydiques (*).

Dans nos expériences antérieures sur l'effet « indirect » des radiations sur les polymères, nous avons étudié des solutions extrêmement diluées (concentrations inférieures à 0,1 %) et, dans ce cas, le seul effet observé était la dégradation. En examinant des solutions plus concentrées, nous avons trouvé que certains polymères sont réticulés et ceci constitue l'objet de la présente communication.

D'une manière générale, les polymères hydrosolubles que nous avons étudiés peuvent se diviser en deux classes :

1. ceux qui sont dégradés par les rayons X et γ à toutes concentrations. Des expériences n'ont généralement pas été effectuées avec des concentrations supérieures à 25 % pour éviter les complications résultant de l'effet « direct » ;

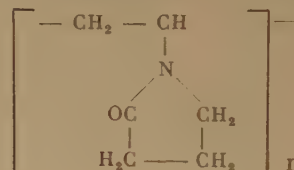
2. ceux qui sont dégradés en solution très diluée et réticulés aux concentrations plus élevées. Nous n'avons pas encore déterminé la concentration exacte à laquelle se produisait le changement pour les différents polymères. Mais pour l'alcool polyvinylique et la polyvinyl-pyrrolidone, elle se place entre 0,3 et 0,5 %. Le poids moléculaire du polymère ne semble pas avoir une influence appréciable sur cette concentration.

Dans les conditions où la réticulation se produit, le premier effet de l'irradiation est une légère augmentation de la viscosité. Celle-ci dépasse rarement 50 % car les ramifications du polymère, même si elles correspondent à une élévation importante de la masse moléculaire n'augmentent que légèrement la viscosité de la solution. Lorsqu'une dose minimum a été dépassée (voir fig. 1), la solution se transforme en un gel qui est initialement très fortement gonflé, puisqu'il contient plus de 200 fois son poids d'eau. Pour des doses croissantes, le nombre de ponts intermoléculaires augmente et le degré de gonflement maximum décroît. Enfin, pour une certaine dose, la réticulation est tellement importante que le gel ne peut plus retenir toute l'eau de la solution. Le polymère se décolle alors des parois du récipient et forme une masse cylindrique qui flotte dans l'eau exempte de polymère (fig. 1).

Avec une irradiation supplémentaire, cette masse se contracte de plus en plus et finit par atteindre un degré de réticulation limite (mesuré par son degré de gonflement).

Le tableau I résume les résultats que nous avons obtenus jusqu'à présent sur le comportement de différents polymères.

Dans le présent mémoire, nous allons présenter nos résultats sur la réticulation en solution aqueuse de la polyvinyl-pyrrolidone :



(*) Dans le cas de la dégradation de l'acide désoxyribonucléique en solution aqueuse diluée, le problème concernant l'influence de l'oxygène est actuellement très complexe. Des auteurs différents ont, en effet, trouvé que l'oxygène n'a aucun effet [7], ou favorise grandement [8] ou, au contraire, retarde [9] la dépolymérisation par les rayons X. Il est également possible que des facteurs semblables à ceux que l'on rencontre avec les macromolécules synthétiques soient responsables de ces effets contradictoires. Le rôle de peroxydes a déjà été souligné par Alper [10].

Tableau I

Effets des rayons X et γ sur différents polymères hydrosolubles

	Effets (*) des rayons X et γ sur des :		
	Solutions aqueuses diluées (**)	Solutions aqueuses concentrées (**)	Polymères à l'état solide
Acide polyméthacrylique, sous forme acide pH-4	Dégradation	Dégradation	Dégradation
Acide polyméthacrylique neutralisé à 60 % pH-7	Dégradation	Dégradation	Dégradation
Acide polyacrylique sous forme acide pH-4	Dégradation	Réticulation	Réticulation
Acide polyacrylique neutralisé à 60 % pH-7	Dégradation	Dégradation	Réticulation
Alcool polyvinylique	Dégradation	Réticulation	Réticulation
Polyvinylpyrrolidone	Dégradation	Réticulation	Réticulation
Amide polyacrylique	Dégradation	Réticulation	Réticulation
Acide polystyrolène sulfoné	Dégradation	Dégradation	Réticulation (***)

(*) Ces expériences ont été faites avec des solutions en présence d'air.
(**) « dilué » : moins de 0,3 % ; « concentré » : plus de 1 %.
(***) Extrêmement radiorésistant. La formation d'un pont nécessite une absorption d'énergie de l'ordre de 10^4 eV.

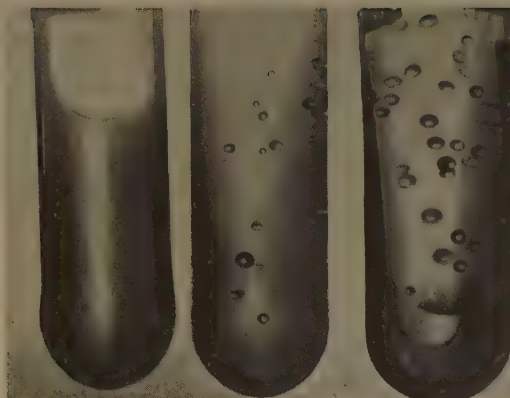


Fig. 1. — Photographies des tubes contenant 2 % de polyvinylpyrrolidone : 1. avant irradiation ; 2. au point de gel après $1,5 \times 10^6$ roentgens ; 3. fortement réticulé après 7×10^6 roentgens. (Les bulles sont dues à l'emprisonnement de gaz produits par l'irradiation.)

qui apparaît comme un exemple typique d'un polymère qui est dégradé par l'irradiation, si sa concentration est inférieure à 0,4 % et qui est réticulé en formant un gel pour des concentrations plus grandes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La polyvinylpyrrolidone provenait de MM. May et Baker ; elle avait une viscosité intrinsèque de 0,21 dans l'eau à 25° C. Les irradiations étaient effectuées à la température ordinaire dans de petits tubes à essai à l'aide des rayons γ d'une source de 400 curies de cobalt. Sauf dans les cas mentionnés, l'intensité était de 1.030 r./min. La variation d'intensité était réalisée en plaçant les tubes sur des couronnes à différentes distances de la source. Après irradiation, une fraction du gel formé était retirée du tube, placée dans de l'eau à 80° pendant une heure, filtrée sur verre fritté et pesée pour mesurer le poids correspondant au gonflement maximum. Puis l'échantillon était séché à 115° à poids constant pour obtenir le poids à sec. Le degré de gonflement est exprimé par le rapport :

$$\frac{\text{Poids du polymère gonflé au maximum}}{\text{Poids du polymère sec}}$$

La dose nécessaire pour obtenir le gel était déterminée en examinant les échantillons à des intervalles réguliers. Aucun post-effet n'a été observé bien qu'aucune expérience spécifique n'ait été réalisée pour vérifier ce point. Dans toutes les expériences décrites ici, les irradiations étaient effectuées en absence d'oxygène, ce qui était réalisé en faisant barboter de l'azote dans la solution. Aucun effort n'a été tenté pour obtenir des solutions complètement exemptes d'oxygène, puisque avec les doses élevées utilisées, des traces d'oxygène devaient être consommées très rapidement.

RÉTICULATION EN SOLUTION

La figure 2 illustre pour deux expériences typiques la relation qui existe entre la dose et l'inverse du gonflement qui est évidemment fonction du degré de réticulation. On voit nettement la période d'induction au cours de laquelle se produit le branchement, puis au point de gel la formation d'un réseau infini de molécules ramifiées. Après cela, la réticulation augmente rapidement comme on le voit d'après la diminution du gonflement. Il n'est pas possible pour le moment de déterminer le nombre de ponts à partir du degré de gonflement, aussi ne pouvons-nous pas donner de relation quantitative entre la dose et le nombre de ponts formés.

La figure 2 montre également qu'aux concentrations élevées, la période d'induction qui précède le point de gel est plus importante ; mais une fois le polymère gélifié, la réticulation se poursuit plus rapidement et atteint une valeur limite plus élevée. L'intersection entre les courbes correspondantes à des solutions différentes (voir fig. 2) est un phénomène étrange. Au point d'intersection, le polymère se présente dans les deux cas comme une masse de gel flottant dans l'eau et possède des caractéristiques de gonflement semblables. Il est cependant évident que les deux gels ne sont pas identiques, sinon ils devraient se réticuler ensuite avec la même vitesse. Ce résultat est en bon accord avec l'essai d'interprétation (voir p. 703), d'après lequel la réticulation est considérée comme le résultat de l'union de fragments provenant de la rupture de la chaîne principale.

La figure 3 résume les résultats obtenus sur l'effet de la concentration du polymère et de la dose sur la réticulation. Cette figure a été tracée à l'aide de données comme celles que l'on peut tirer de la figure 2. Des expériences ont été effectuées pour environ quinze concentrations différentes de polymère.

Le tableau II montre que la réaction de réticulation est indépendante de l'intensité du rayonnement dans nos expériences dans lesquelles l'intensité a varié d'un facteur cinq. Ce résultat semble exclure la possibilité d'un mécanisme de formation des ponts par interaction entre deux centres actifs indépendants (produits par arrachement d'un atome d'hydrogène).

Tableau II

Effet de l'intensité sur la dose minimum nécessaire pour la formation du gel de polyvinyl-pyrrolidone avec les rayons γ

Intensité en r./min.	Domaine de dose où se forme le gel en 10^6 r	
	Solution à 2 % de polymère	Solution à 15 % de polymère
3.100	0.884-1.02	2.42-2,6
1.720	0.816-1.07	2.50-2.84
1.030	0.810-1.05	2.49-2.70
575	0.915-1.05	2.49-2.66

Des expériences préliminaires indiquent qu'en présence d'air (c'est-à-dire avec des tubes irradiés à la pression atmosphérique), la dose nécessaire pour l'apparition du gel est multipliée par deux pour les petites concentrations de polymère, mais qu'elle n'est sensiblement pas affectée par la présence de l'air pour les concentrations de polymère plus élevées. Nous avons l'impression que la concentration limite en dessous de laquelle la réticulation n'a plus lieu

est peut-être légèrement plus grande en présence d'oxygène. L'influence de l'oxygène sera étudiée plus en détail en relation avec l'effet de « protection » qui s'observe en présence de certaines substances chimiques (voir p. 705).

Concentration limite.

Avec l'échantillon de polymère utilisé, l'irradiation produisait une dégradation pour des concentrations inférieures ou égales à 0,3 % et un gel pour des concentrations supérieures ou égales à 0,4 %. La dégradation peut être mise en évidence par le fait que la viscosité décroît au cours de l'irradiation. Malheureusement, cette chute de viscosité n'a pas pu être mesurée avec précision en raison de la faible valeur de la viscosité relative aux concentrations utilisées (0,3 % et en dessous). Dans le cas des concentrations où le polymère est réticulé, on observe d'abord une augmentation de la viscosité. Cette augmentation n'est jamais importante, elle atteint au maximum 60 % immédiatement avant le point de gel. En effet, l'augmentation importante de la masse moléculaire qui précède la formation de gel est causée par des ramifications qui n'ont qu'une faible influence sur la viscosité.

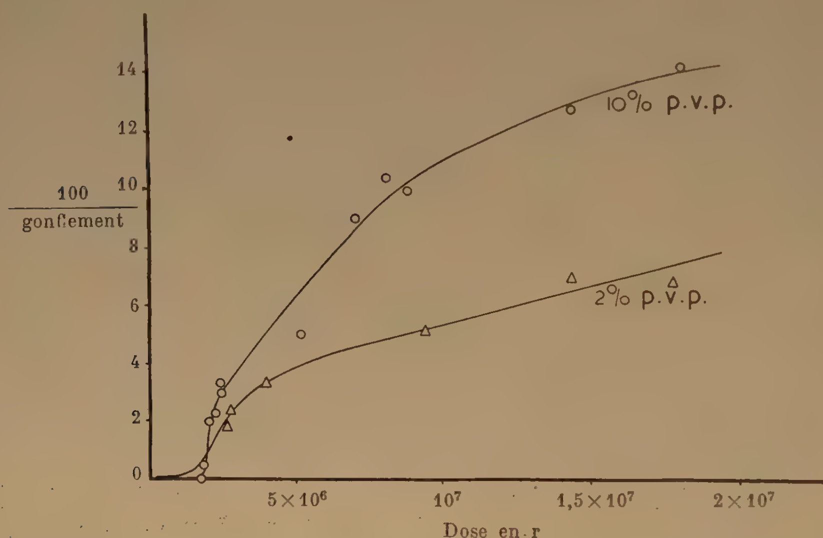


Fig. 2. — Relation entre la réticulation (mesurée par l'inverse du gonflement) et la dose de rayonnement pour deux concentrations en polymère.

MÉCANISME DE LA RÉTICULATION

A l'état actuel de cette étude, nous ne pouvons que proposer une hypothèse qui pourrait rendre compte du processus de réticulation en solution ; de nombreuses expériences sont encore nécessaires pour vérifier la valeur des conclusions proposées.

Le passage brusque de la dégradation à la réticulation lorsque l'on augmente la concentration du polymère rend improbable une hypothèse selon laquelle les effets observés seraient dus à deux événements radiochimiques distincts en compétition l'un avec l'autre. Nous allons examiner deux processus différents qui peuvent conduire à la réticulation.

1. Le processus radiochimique (direct ou indirect) transforme une molécule de polymère en un centre actif qui pourra ensuite réagir avec une autre molécule pour donner un pont (ou une ramification) ou encore disparaître par l'un des mécanismes suivants :

a) en se combinant avec une autre partie de la même molécule pour donner un pont intramoléculaire ;

b) en se désactivant par collision avec les parois ou avec une autre molécule (*) ;

c) en se décomposant avec coupure de la chaîne principale.

(*) Il semble que l'on puisse exclure la désactivation par des radicaux libres formés dans l'eau, puisque la réaction est indépendante de l'intensité (pour une dose donnée) dans le domaine d'intensités examiné.

2. L'irradiation produit une coupure de la chaîne principale donnant ainsi deux extrémités actives qui peuvent former des ponts. Ce processus sera désigné « par réticulation en bout » (« end linking »).

Mécanisme par centres actifs.

Nous allons considérer d'abord le mécanisme (1) bien que nous ne croyions pas qu'il puisse s'appliquer ici.

Soit c la concentration du polymère dans la solution et c_0 la concentration équivalente autour de chaque motif monomère due aux autres motifs monomères de la même molécule. Le nombre n des centres actifs formés peut être posé proportionnel à la dose de rayonnement R :

$$n = \alpha R$$

où le coefficient de proportionnalité α peut varier dans une certaine mesure avec la concentration. La proportion de ces centres actifs qui formeront des ponts doit dépendre elle aussi de la concentration. En effet, la probabilité pour qu'un centre actif forme un pont avant d'avoir eu le temps de se désactiver est plus grande dans une solution concentrée. Soit e la proportion des centres actifs qui conduisent à un pont (soit dans la molécule elle-même, soit entre deux molécules). Dans le cas où e varie avec la concentration, cette variation sera lente et continue.

La probabilité relative pour qu'un centre actif forme un pont intra- ou intermoléculaire ne sera fonction que du rapport des concentrations locales c_0 et c. Parmi le nombre total des ponts formés αRe, seule la fraction $\alpha Rec/(c + c_0)$ correspondra à des ponts externes (intermoléculaires). Le nombre moyen de ponts par molécule qui détermine le point de gel est par conséquent $\alpha \; Re/(c + c_0)$.

La dose minimum R_{gel} nécessaire pour former le gel variera comme $\dfrac{c + c_0}{2 \alpha e}$ où c_0 est une constante pour un polymère donné.

La figure 4 représente la relation qui existe entre R_{gel} et c dans les trois cas suivants dans lesquels nous avons supposé respectivement αe constant, proportionnel à c et proportionnel à $c^{1/2}$.

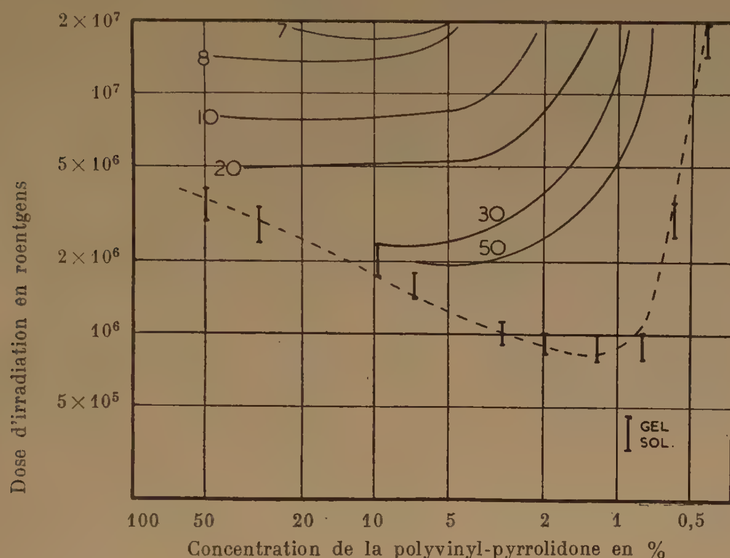


Fig. 3. — Relation entre la dose d'irradiation et le degré de gonflement du gel, représentée par les courbes d'égal gonflement. La courbe en pointillé montre le domaine dans lequel on observe la formation du gel pour différentes concentrations de polymère.

1. L'effet direct et l'effet indirect forment tous les deux des centres actifs, la proportion de ceux-ci qui conduisent à des ponts étant indépendante de la concentration (c'est-à-dire que α et e sont constants).

2. Seul l'effet direct donne des centres actifs dont une proportion constante forme des ponts (c'est-à-dire que α varie avec c et que e est constant).

3. L'effet direct et l'effet indirect conduisent tous les deux à des centres actifs, mais la probabilité de former des ponts varie comme $c^{1/2}$ (c'est-à-dire que α = constante et que e varie comme $c^{1/2}$). Si e

varie comme c, on obtient des conditions semblables au deuxième.

On voit de façon évidente que les cas 1° et 2° donnent des relations de R_{gel} en fonction de C qui ne correspondent pas à la réalité.

Le troisième cas donne un minimum, mais la courbe est loin d'être aussi incurvée que celle qui est donnée par l'expérience (comparer avec la figure 3).

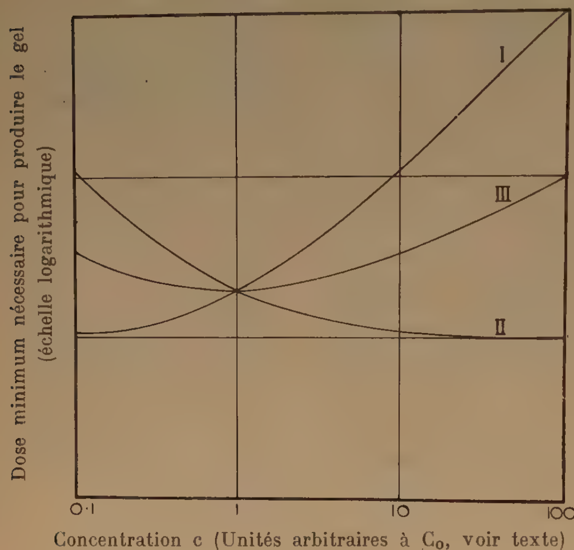


Fig. 4. — Courbe théorique de la dose minimum nécessaire pour former le gel (R_{gel}) en admettant une compétition entre les réticulations intra- et intermoléculaire pour les cas suivants (voir texte) : 1. $\alpha.e$ est constant ; 2. $\alpha.e$ varie comme c ; 3. $\alpha.e$ varie comme $\sqrt{c}$.

« RÉTICULATION EN BOUT »

Le deuxième mécanisme de réticulation a été étudié par Charlesby (à paraître). On suppose que sous l'influence de l'irradiation, la chaîne principale est coupée et que les deux fragments formés ont des extrémités actives qui peuvent se fixer sur des molécules voisines en formant des ramifications. Si un tel processus progresse, on obtient finalement un gel dont tous les nœuds sont trifonctionnels, ce qui est différent du processus habituel de réticulation par rupture des chaînes latérales, où les nœuds du réseau formé sont quadrifonctionnels. On peut montrer par le calcul que pour une distribution initiale au hasard, le gel se forme dès qu'il y a en moyenne une coupure de la chaîne principale pour trois molécules de longueur moyenne, les deux extrémités actives donnant deux ponts.

Admettons maintenant que l'on ait des coupures de la chaîne principale, mais que les deux extrémités actives formées n'ont qu'une durée de vie limitée pour se fixer sur d'autres molécules. Si pendant cette durée de vie, elles ne rencontrent pas d'autre molécule dans des conditions favorables à un pontage en bout, elles se stabiliseront et la coupure de la chaîne deviendra définitive. Des extrémités actives peuvent aussi disparaître en se recombinant entre elles pour reformer une molécule. Mais comme R_{gel} est indépendant de l'intensité (voir tableau II), un tel processus ne doit pas jouer un grand rôle. La proportion e' des extrémités actives qui conduiront à des ponts dépendra donc de la concentration.

Considérons 1 gramme de solution contenant N molécules de polymère. Le nombre de coupures par irradiation sera βR, où β peut dépendre de la concentration. Le processus doit comprendre à la fois l'action directe et l'action indirecte. Sur les 2 βR extrémités actives ainsi formées, seules 2 $\beta R e'$ donneront des ponts, le nombre des extrémités stabilisées étant 2 βR (1 — e').

Au point de gel, le nombre de ponts formés doit être égal au tiers des extrémités stables :

$$2\ e'\ \beta R_{gel} = {}^1/_3\ [2\beta R_{gel}\ (1 - e') + 2\ N]$$
$$\beta\ R_{gel} = N/(4\ e' - 1)$$

d'où il résulte qu'aucun gel ne pourra se former pour des concentrations pour lesquelles $e' < 0{,}25$.

La variation de e' avec la concentration n'est pas connue. Admettons pour simplifier que $e' = 1$ pour le polymère solide et que β est une constante, c'est-à-dire que les actions directe et indirecte sont également efficaces et que le nombre de coupures dans un gramme de solution ne dépend que de l'énergie totale absorbée. On peut alors déduire de la courbe expérimentale de R_{gel} en fonction de la concentration la variation de e' avec la concentration. La courbe ainsi obtenue doit évidemment être continue.

Le rapport de la dose R_{gel} nécessaire pour produire le gel à la dose R_1 correspondante au cas du polymère solide, peut être calculé à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$\frac{R_{gel}}{R_1} = \frac{3\ c}{4\ e' - 1}$$

Les valeurs de e' ainsi calculées sont représentées sur la figure 5 en même temps que les points déduits de la courbe expérimentale R_{gel} /concentration. On voit que e' varie lentement et de façon continue dans tout le domaine des concentrations.

Le minimum aigu observé pour le point de gel à une concentration d'environ 1 % a complètement disparu. On pourrait évidemment obtenir des courbes différentes en émettant d'autres hypothèses sur

l'efficacité relative des actions directe et indirecte (c'est-à-dire que β varierait avec la concentration).

Le comportement de e' pour les différentes concentrations est extrêmement raisonnable et l'on voit que l'on peut, à l'aide de ce mécanisme, interpréter le minimum aigu observé sur la courbe de R_{gel} en fonction de la concentration.

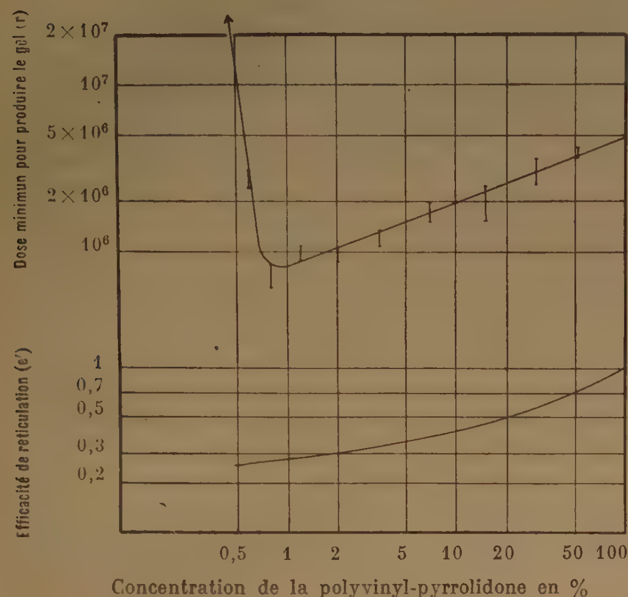


Fig. 5. — Formation de gel par « réticulation en bout ». Courbe supérieure : points expérimentaux de la variation de R_{gel} avec la concentration. Courbe inférieure : variation de l'efficacité de la réticulation (e') calculée (voir texte) d'après la courbe supérieure en admettant $e' = 1$ pour le polymère à l'état solide.

PROTECTION

La formation de gel sous l'action de l'irradiation peut être empêchée par l'addition de certaines substances (c'est-à-dire qu'il y a « protection »). L'action protectrice peut, en principe, s'exercer selon deux mécanismes :

1. Une partie de l'énergie du rayonnement peut être absorbée par la substance protectrice, ce qui diminue l'énergie disponible pour produire une réaction avec le polymère. S'il s'agit d'une action directe, ce processus peut se produire par transfert d'énergie [3]. Si, au contraire, l'action est indirecte, un effet similaire peut se produire en raison de la compétition qui existe entre la substance protectrice et le polymère pour réagir avec les radicaux formés dans l'eau. Dale [11] a été le premier à mettre en évidence un tel mécanisme dans des expériences classiques sur la protection des enzymes en solution diluée et Alexander et Fox [12] ont donné des arguments en faveur de l'hypothèse que la protection de l'acide polyméthacrylique en solution diluée était due à une réaction compétitive de la substance ajoutée avec le radical HO_2 qui produit la dégradation.

2. La substance ajoutée peut se combiner aux centres actifs ou aux extrémités actives et les désactiver avant qu'ils aient pu réagir avec une autre molécule de polymère pour former un pont.

Nous avons trouvé que parmi les substances qui peuvent empêcher la formation de gel, on peut citer la thiourée, la 8-hydroxyquinoléine, la phényléthylamine, le tryptophane et la β-mercaptoéthylamine. Par contre, l'urée n'a pas d'action sur la dose minimum nécessaire pour produire le gel jusqu'à une concentration de 2 M. Des expériences préliminaires ont montré que l'action protectrice de toutes les substances ne se fait pas par un même mécanisme, mais jusqu'à présent, nous n'avons des données précises que dans le cas de la thiourée.

La figure 6 montre les résultats obtenus avec une solution de polyvinyl-pyrrolidone protégée par des quantités variables de thiourée. La partie inférieure des segments verticaux correspond à la dose la plus élevée pour laquelle la solution est encore liquide, le point supérieur correspond à la formation du gel. Avec la solution à 7 % le gel se forme pour une dose de 2.10^6r dans une solution non protégée, tandis qu'une dose de 13.10^6r est nécessaire dans le cas de la protection la plus efficace. Le point le plus significatif que l'on peut déduire de cette courbe est qu'elle tend de façon asymptotique vers une dose d'environ 15.10^6r. Si la protection était due à l'inactivation des radicaux polymères, on devrait s'attendre à un accroissement continu de la dose R_{gel} pour des concentrations croissantes de l'agent protecteur.

La théorie que nous allons exposer ci-dessous est en bon accord avec les résultats expérimentaux ; elle s'applique au cas où la réticulation peut avoir lieu simultanément par l'action directe du rayonnement sur le polymère et par une action indirecte des radicaux libres formés dans le solvant, mais où la protection ne s'exerce que contre l'effet indirect.

Soit dans un gramme de solution c grammes de polymère et i grammes de protecteur. La quantité d'eau est $1 - c - i \# 1 - c$ pour les solutions diluées d'agent protecteur que l'on utilise.

L'énergie absorbée dans l'eau est $R(1 - c)$ et cette énergie est susceptible d'activer $R(1 - c)/\varepsilon_0$ molécules de polymère par gramme de solution. Par ailleurs, l'énergie Rc absorbée directement dans le

polymère active Rc/ε_1 molécules de polymère. ε_0 et ε_1 sont des constantes qui tiennent compte de l'efficacité relative des actions directe et indirecte pour activer des molécules de polymères pour la réticulation.

En absence d'agent protecteur, une certaine proportion e des molécules de polymère activées donnera des ponts (ceci s'applique aux deux possibilités de réticulation par centres actifs ou par extrémités actives). Comme nous l'avons vu ci-dessus e peut varier avec la concentration du polymère. Le nombre des ponts formés est donc :

$$\mathrm{R}e\left[\frac{1-c}{\varepsilon_0}+\frac{c}{\varepsilon_1}\right]$$

En présence d'un agent protecteur, une certaine fraction des molécules d'eau activées va réagir avec le protecteur plutôt qu'avec le polymère. Si l'on admet que p grammes de polymère ont la même efficacité que 1 g de protecteur pour réagir avec l'eau activée (*), la proportion des molécules d'eau activées réagissant avec le polymère se réduit à la fraction $\frac{c}{c+pi}$. Pour une dose d'irradiation R′, le nombre de ponts intermoléculaires sera :

$$\mathrm{R}'e\left[\frac{1-c}{\varepsilon_0}\cdot\frac{c}{c+pi}+\frac{c}{\varepsilon_1}\right]$$

Pour la formation du gel, il faut ce même nombre de ponts par molécule ; on a donc :

$$\frac{\mathrm{R}'}{\mathrm{R}}=\frac{\dfrac{1-c}{\varepsilon_0}+\dfrac{c}{\varepsilon_1}}{\dfrac{1-c}{\varepsilon_0}\cdot\dfrac{c}{c+pi}+\dfrac{c}{\varepsilon_1}}=\frac{\mathrm{I}+\mathrm{D}}{\mathrm{I}\left(\dfrac{1}{1+x}\right)+\mathrm{D}}$$

où $\mathrm{I}=\frac{1-c}{\varepsilon_0}$ correspond à l'effet indirect, $\mathrm{D}=\frac{c}{\varepsilon_1}$ à l'effet direct et où $x=\frac{pi}{c}$ mesure le degré de protection. Si $i=0$ (protection nulle) $\mathrm{R}'/\mathrm{R}=1$ et pour une protection totale (x très grand) on a : $\mathrm{R}'/\mathrm{R}=(\mathrm{I}+\mathrm{D})/\mathrm{D}$.

Si l'on représente le rapport I/D par k, on a :

$$\frac{\mathrm{R}'}{\mathrm{R}}=(1+k)\Big/\left(1+\frac{k}{1+x}\right)$$

(*) p est le facteur de compétition ; il est égal au rapport :

$$\frac{\text{Nombre de radicaux réagissant avec le protecteur}}{\text{Nombre de radicaux réagissant avec le polymère}}\times\frac{\text{Concentration du polymère}}{\text{concentration du protecteur}}$$

Pour confronter cette équation avec les faits expérimentaux, il est nécessaire d'ajuster les deux paramètres k et p. Si nous admettons qu'en absence de protection les effets direct et indirect sont également efficaces pour produire les radicaux, nous aurons : pour une solution à 7 % :

$$k=\frac{1-c}{c}=\frac{0{,}93}{0{,}07}=13{,}3$$

cette hypothèse est équivalente à la condition $\varepsilon_0=\varepsilon_1$; la courbe théorique ainsi obtenue pour $p=250$ est représentée sur la figure 6. L'accord avec la courbe expérimentale n'est pas très satisfaisant.

Si l'on admet que l'énergie absorbée dans l'effet indirect est moins efficace à quantité équivalente que l'énergie absorbée directement dans la molécule de polymère, on doit s'attendre à des valeurs plus petites de k (= effet indirect/effet direct).

La courbe correspondant à $k=7$ et $p=500$ est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec la solution à 7 %, ce qui indiquerait qu'à quantité d'énergie absorbée égale, l'effet indirect a une efficacité égale à environ la moitié de l'efficacité de l'effet direct.

Les valeurs trouvées pour p (500 ou 250) rendent bien compte des résultats expérimentaux obtenus avec une solution à 3,5 % de polyvinyl-pyrrolidone. Comme il fallait s'y attendre, l'addition d'un agent protecteur à une solution plus diluée (avec un même rapport en poids protecteur/polymère) produit un effet plus important. En effet, sans protecteur, la réticulation se produit à une dose plus faible puisqu'un plus petit nombre de molécules de polymère se partagent l'énergie totale absorbée dans la solution. Si l'effet de protection est suffisant, seule l'action directe persiste et, en raison de la concentration plus petite, la fraction du polymère qui est réticulée se trouve réduite. Il en résulte qu'il faut une dose d'environ 20.10^6 r. pour l'apparition du gel dans une solution à 3,5 % en présence de protecteur contre 14.10^6 r. dans une solution à 7 %.

D'autres expériences sont nécessaires pour obtenir des résultats quantitatifs sûrs ; cependant, les résultats décrits ci-dessus indiquent que l'action protectrice de la thiourée est due à une compétition avec le polymère pour les radicaux libres formés dans l'eau et que, par contre, elle n'a pas d'action protectrice signifiante contre l'action directe.

Une autre possibilité est qu'elle réagit avec les molécules de polymère après leur activation, mais on peut montrer facilement qu'un effet de protection contre les actions directe et indirecte simultanément conduirait à une courbe R_{gel}/concentration de protecteur d'allure très différente. Dans

ce cas, on aurait pour le nombre des ponts intermoléculaires :

$$R' c \left(\frac{1 - c}{\varepsilon_0} + \frac{c}{\varepsilon_1} \right) \frac{c}{c + pi}$$

et :

$$\frac{R'}{R} = \frac{c + pi}{c} = 1 + \frac{pi}{c}$$

c'est-à-dire que l'on devrait avoir une droite en portant R′ en fonction de $1/c$.

L'action protectrice de la 8-hydroxyquinoléine et de la β-mercaptoéthylamine semble se faire par un mécanisme différent. L'addition de moins de 0,05 % de ces substances inhibe complètement, même après des doses qui devraient conduire à un gel, la formation de gel par action directe seule.

On pourrait donc suggérer que ces agents protecteurs agissent en stabilisant les molécules de polymère activées en empêchant ainsi la réticulation.

CONCLUSIONS et CONSÉQUENCES BIOLOGIQUES POSSIBLES

Bien que les effets des rayonnements ionisants sur les polymères en solution aqueuse n'aient encore été étudiés en détail que pour l'acide polyméthacrylique (4) et pour la polyvinyl-pyrrolidone (présent travail), les résultats préliminaires obtenus avec un certain nombre d'autres polymères hydrosolubles illustrent l'extrême complexité de ces réactions. Il existe des polymères qui sont dégradés, d'autres qui sont réticulés et enfin des polymères comme le polyphosphate de sodium synthétique de haut poids moléculaire qui sont extrêmement radiorésistants.

Aussi observe-t-on en solution, où les effets direct et indirect coexistent, tantôt une réticulation, tantôt une dégradation et ces effets peuvent à première vue paraître semblables à ceux que l'on observe en irradiant les polymères à l'état solide où l'action est uniquement directe. Mais l'examen du tableau I montre que les effets de l'action directe et indirecte pour les différents polymères ne présentent aucun parallélisme.

Etant donnée la diversité des effets des radiations sur les différentes macromolécules, il est impossible de formuler un mécanisme général pour l'action des radiations sur les polymères en solution ; les réactions radiochimiques de ces substances sont évidemment très complexes et sont encore loin d'être complètement interprétées. Le mécanisme propose ici pour la réticulation et l'interprétation donnée antérieurement (4) pour la dégradation ne doivent être considérés que comme des essais d'interprétation. Du point de vue biologique, il peut être intéressant de constater que de petits changements des conditions expérimentales (c'est-à-dire une variation de concentration de 0,3 % à 0,5 %) ou de la structure chimique (voir par exemple le contraste qui existe entre les acrylates et les méthacrylates) peuvent produire des changements qualitatifs et quantitatifs dans les effets des radiations. Ces expériences suggèrent que la différence de radiosensibilité des différentes cellules et en particulier le comportement souvent imprévisible des tumeurs peuvent être dus à des différences dans les réactions chimiques primaires produites par des variations dans le milieu. Si cette hypothèse était vérifiée, il est probable que les raisons exactes des différences de comportement radiobiologiques seront plus faciles à découvrir que si les causes en étaient purement biologiques.

Une conséquence émerge de façon évidente des expériences décrites ici : des expériences *in vitro* avec des solutés en solution extrêmement diluée ne seront probablement pas très utiles comme modèles des processus qui ont lieu dans la cellule où des macromolécules biologiques (comme les nucléoprotéines des chromosomes) existent en concentrations locales élevées. Comme nous le savons, l'influence des variations de la concentration sur les réactions radiochimiques peut être très profonde. Pour comprendre les processus qui ont lieu *in vivo*

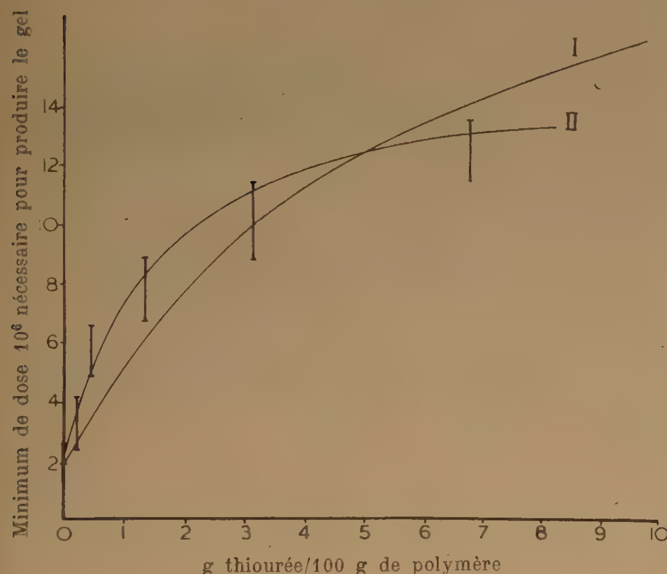


Fig. 6. — Influence de l'addition de thiourée sur la dose minimum nécessaire pour former un gel dans une solution à 7 % de polymère.

I gel } sol } Points expérimentaux donnant le domaine de doses d'irradiation dans lequel se forme le gel.

Courbe 1 : courbe théorique dans l'hypothèse des actions directe et indirecte d'égale efficacité (k = 13,3), p (efficacité de protection) = 250. *Courbe* 2 : courbe théorique dans l'hypothèse d'une action directe deux fois plus efficace que l'action indirecte (k = 7), p = 500.

des expériences sur l'irradiation des gels peuvent être extrêmement précieuses.

Ce travail a été financé par des bourses du Chester Beatty Research Institute (Institute of Cancer Research : Royal Cancer Hospital) du British Empire Cancer Campaign, du Jane Coffin Childs Memorial Fund for Medical Research, du Anna Fuller Fund et du National Cancer Institute of the National Institutes of Health, U.S. Public Heath Service.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Charlesby A. — *Nature*, 1953, **171**, 167 ; *Proc. Roy. Soc. A.*, 1952, **215**, 187.
(2) Alexander P., Charlesby A. et Ross M. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1954.
Alexander P., Charlesby A. et Black R. M. — *Proc. Roy. Soc.* (à paraître).
(3) Alexander P. et Charlesby A. — *Nature*, 1954, **173**, 578 ; *Radiobiology Symp.*, 1954, p. 49. publ. ; *Butterworths*, 1955, London.
(4) Alexander P. et Fox M. — *Nature*, 1952, **169**, 572 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 605.
(5) Magat M. et Wall L. A. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 308.
Chapiro A., Durup J., Fox M. et Magat M. — *International Symp. on Macromolecular Chemistry*, 1954, *Ricerca Scientifica* (à paraître).
(6) Fox M. et Alexander P. — Ce colloque.
(7) Butler G. C. — *Canad. J. Res.*, 1949, **B 27**, 972.
(8) Butler J. A. V. et Conway B. E. — *J. chem. Soc.*, 1950, 3418.
(9) Daniels M., Scholes G. et Weiss J. — *Nature*, 1953, **171**, 1153.
(10) Alper T. — *Brit. J. Radiol.*, 1954, **27**, 50.
(11) Dale W. M. — *J. cell. comp. physiol.*, 1952, **39** (supplément) 39.
(12) Alexander P. et Fox M. — *Nature*, 1952, **170**, 1022 ; *Brit. J. Radiol.*, 1953, **26**, 413.
Alexander P., Bacq Z. M., Cousens S. F., Fox M., Hervé A. et Lazar J. — *Rad. Res.* (à paraître).
(13) Alexander P. et Fox M. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 415.

DISCUSIONS

M. Alexander. — Je voudrais ajouter que nous nous rendons bien compte de là difficulté d'écrire les réactions chimiques suivant lesquelles se produit la réticulation décrite dans notre article. Il n'est pas improbable que la molécule de polymère, quand elle est rompue, produise 2 extrémités actives, mais il est très difficile d'envisager comment ces extrémités actives se greffent sur une autre molécule pour produire des branches et éventuellement la réticulation. Melville a montré qu'une réaction de transfert entre un radical libre et une chaîne polymérique terminée est généralement improbable. Cependant dans toutes ses expériences, Melville ne tient compte que de radicaux qui ne sont pas activés, et il est probable qu'au point de rupture des chaînes les deux extrémités formées sont activées. Avec cette hypothèse, une réaction de transfert consécutive n'est pas si rigoureusement improbable. Néanmoins, je voudrais insister à nouveau sur le fait que le mécanisme décrit dans notre article a été avancé simplement comme une suggestion, et que nous ne doutons pas qu'il soit nécessaire de justifier cette théorie avant de l'envisager comme une interprétation correcte.

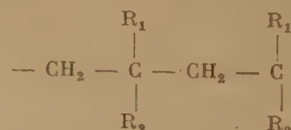
Le second point sur lequel je voudrais intervenir est que, dans le système qui vient d'être décrit, la thiourée protège seulement contre l'effet indirect et pas du tout contre l'action directe du rayonnement sur le polymère en solution. A première vue ceci peut paraître plutôt étrange puisque nous avons montré que, dans un autre système, la thiourée peut assurer la protection d'un polymère sec par un mécanisme de transfert d'énergie. En solution, le contact doit être trop court pour qu'un transfert d'énergie ait lieu.

Le dernier point est que de petits changements dans la constitution chimique du polymère, qui, comme nous l'avons montré entraînent soit sa réticulation, soit sa dégradation, affectent aussi son comportement en solution extrêmement diluée. Comme M. Fox et moi l'avons montré dans des articles récents, l'acide polyméthacrylique en solution est dégradé par les rayons X en présence d'oxygène seulement. Dans un article précédent, nous avions montré que ceci n'était vrai qu'après que les groupes peroxydiques présents dans le polymère aient été décomposés par chauffage. Nous avons trouvé depuis que d'autres polymères vinyliques notamment l'amide polyacrylique et le polystyrolène sulfoné sont dégradés en solution diluée même en absence d'oxygène. Dire que cette dégradation était due aux groupes peroxydiques du polymère était naturellement exclu. Actuellement nous ne pouvons donner aucune explication du fait que la dégradation de certains polymères vinyliques en solution diluée nécessite de l'oxygène, alors que la dégradation d'autres polymères n'en nécessite pas.

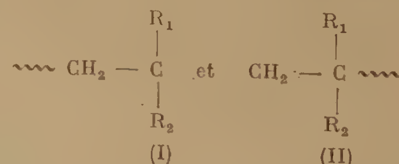
M. Landler. — D'après le mécanisme indiqué par MM. Alexander et Charlesby, la radiation provoquerait la coupure d'une liaisons C-C de la chaîne principale ; les radicaux libres ainsi formés réagiraient avec d'autres macromolécules pour donner une structure réticulée. Les radicaux libres ainsi formés ne pourraient réagir que par une réaction de transfert ; or, il a été montré par Flory, et plus récemment par Fox, que les réactions de transfert ne peuvent conduire qu'à une structure ramifiée, sans atteindre un stade réticulé.

Pour expliquer la production du gel, on doit admettre que des groupements bi-fonctionnels (double liaison) se sont formés dans les macromolécules sous l'effet des rayonnements.

M. Henglein. — La principale difficulté dans l'interprétation de la réaction de transfert entre macromolécules est le fait que Melville a trouvé que cette réaction était très rare aux basses températures. Si dans un polymère :



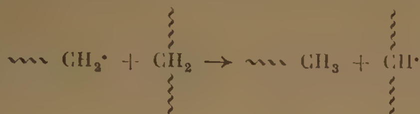
la liaison C-C est rompue, deux radicaux différents peuvent être produits :



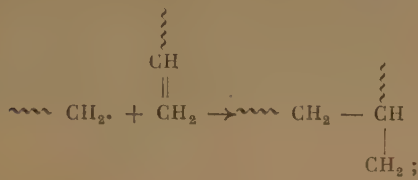
(I) est plus stable que (II) ; (I) est produit au cours des expériences de polymérisation. A cause de sa grande réactivité, (II) peut être responsable de la réaction de transfert.

M. Chapiro. — Je voudrais d'abord faire une remarque historique : la réticulation des polymères en solution a déjà été signalée en 1951 par SCHMITZ et LAWTON (12e *Congrès I.U.P.A.C.*, New-York, sept. 1951), dans le cas de l'irradiation des solutions benzéniques de polyacrylate de méthyle par des électrons de 800 KeV. D'autre part Mc FERLAN et FUOSS ont trouvé (*J.A.C.S.*, 1955, **77,** 2194), que si l'on dissout de la polyvinylpyridine dans du dioxane contenant des peroxydes, on observe la formation d'un gel. Rien de semblable ne se produit en absence de peroxydes. Ce résultat montre en particulier que la réticulation en solution peut se produire par un processus ne mettant en jeu que des radicaux libres ordinaires.

En ce qui concerne l'interprétation chimique de la « réticulation en bout » proposé par M. ALEXANDER, je vois difficilement comment un macroradical, même excité, pourrait se fixer sur une chaîne de polymère. En effet dans la réaction de transfert :



le macroradical arrache un atome d'hydrogène à la molécule de polymère en laissant subsister un autre macroradical. La seule possibilité de fixation directe d'un radical sur une macromolécule serait l'addition sur une double liaison :



mais dans les polymères étudiés ici, qui ne sont pas des polydiènes, il peut exister au maximum une double liaison par chaîne. On ne peut donc pas expliquer ainsi les phénomènes observés.

Le mécanisme de cette réticulation en solution diluée me paraît pour le moment très obscur. De nombreuses expériences sont nécessaires pour arriver à une interprétation satisfaisante.

M. Magat. — M. CHARLESBY a soulevé dans son exposé les problèmes de la coupure des chaînes et de la réticulation des polymères. Je voudrais exposer à ce sujet quelques expériences que viennent d'effectuer dans mon laboratoire, M[lle] SEBBAN et M. CHAPIRO.

Si les rayonnements ionisants provoquent des coupures de chaînes, ils doivent donner naissance à des radicaux libres macromoléculaires. Ces macroradicaux doivent être capables d'amorcer la polymérisation d'un monomère. Si donc, on gonfle un polymère A_n avec un monomère B et que l'on irradie l'ensemble, on doit observer une polymérisation de B. Une partie des chaînes sera amorcée par des radicaux formés à partir de B et formera l'homopolymère B_m, par contre les chaînes amorcées par les radicaux $A^{\bullet}_n$ donneront des polymères mixtes. Selon que les liaisons de A_n coupées par le rayonnement sont des liaisons de la chaîne principale ou des liaisons des groupements latéraux, le copolymère produit sera un « copolymère en bloc » ou un « copolymère greffé ». L'expérience a montré qu'il en était effectivement ainsi. La quantité de l'homopolymère B_n formé peut être maintenue assez faible, en choisissant convenablement le couple monomère-polymère, et en jouant sur les concentrations relatives du polymère et du monomère.

Un point révélé par les expériences nous paraît particulièrement important : la forme géométrique de l'objet greffé peut être sauvegardée. Il en résulte que la radiochimie offre la possibilité d'effectuer des greffes sur des objets finis ou semi-finis.

Un autre moyen d'effectuer des greffes est basé sur une observation de M. CHAPIRO (*J. Chim. Phys.*, 1955, **52,** 246), selon laquelle l'irradiation d'un polymère tel que le polyéthylène en présence d'oxygène conduit à la formation de ponts intermoléculaires dont une partie s'effondre vers 150-160° C. Etant donné que rien de pareil ne se produit avec les polymères irradiés sous vide, il paraît plausible d'admettre que les ponts instables sont des ponts peroxydiques. Les macroradicaux produits par la rupture des ponts O-O doivent être capables d'amorcer la polymérisation. Effectivement une polymérisation importante est observée si un polymère A réticulé par irradiation en présence d'air, est chauffé avec un monomère B à 120-140° C. Dans ce cas la production de l'homopolymère B_n est très réduite, car toutes les chaînes sont amorcées par des macroradicaux, les chaînes d'homopolymère n'étant formées que par des réactions de transfert. Ce procédé de greffe permet aussi de conserver la forme géométrique de l'échantillon greffé. Ainsi un film de polythène, a été greffé d'acrylonitrile, le poids total de la greffe étant 30 fois plus élevé que le poids de l'échantillon initial ; néanmoins l'échantillon se présentait sous la forme d'un film, toutes les dimensions étant augmentées dans la même proportion.

POST-EFFETS DANS LA POLYMÉRISATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE MÉTHACRYLIQUE AMORCÉE PAR LES RAYONS X

par M. FOX et P. ALEXANDER
Chester Beatty Research Institute : Royal Cancer Hospital, London S W 3

(traduit par J. SEBBAN)

Manuscrit reçu le 1-4-55

SOMMAIRE

Les solutions aqueuses d'acide méthacrylique, exemptes d'oxygène, sont facilement polymérisées sous l'action des rayons X. Pour des concentrations en monomère inférieures à 7,5 % la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration du monomère. Elle décroît ensuite jusqu'à un minimum correspondant à la précipitation du polymère, c'est-à-dire pour une concentration en monomère égale à 65 %. Pour des concentrations en monomère supérieures à 65 %, la réaction devient très complexe.

Pour expliquer la décroissance de la vitesse dans le domaine compris entre 7,5 % et 65 % de monomère, nous avons envisagé la possibilité de formation, par effet direct du rayonnement d'un produit capable de terminer les chaînes polymériques.

Après l'arrêt de l'irradiation, la polymérisation se poursuit pendant plusieurs jours, à une vitesse en gros proportionnelle à la concentration en monomère et en polymère. Une distinction est nécessaire entre cet effet et l'effet TROMMSDORF (phénomène observé lorsque le polymère se trouve à l'état de gel). En effet, dans nos expériences, le polymère est complètement soluble et la viscosité des solutions est faible.

Le polymère, précipitant au cours de l'irradiation des solutions concentrées de monomère, est capable d'amorcer la polymérisation de l'acide méthacrylique, même après avoir été exposé longtemps à l'air. Ce phénomène se rapproche de celui qui a été observé pour le polyméthacrylate de méthyle par WATSON et MELVILLE. WALTCHER avait attribué cette réactivité à des liaisons peroxydiques. Les résultats que nous avons obtenus pour la dégradation du polymère semblent eux aussi indiquer la présence de groupes peroxydiques.

Au cours de recherches destinées à élucider le mécanisme suivant lequel certaines substances peuvent protéger les mammifères contre les effets léthaux des radiations ionisantes, nous avons examiné l'efficacité de ces substances en tant qu'inhibiteurs de la polymérisation de l'acide méthacrylique en solution aqueuse, amorcée par les rayons X (ALEXANDER et FOX, 1952-1953). Une partie de ces recherches consistait à étudier la cinétique de cette réaction en absence d'inhibiteurs et les résultats obtenus forment la première partie de cette communication. D'après les résultats trouvés, la réaction semble très complexe et les données dont nous disposons ne nous permettent pas de formuler un schéma cinétique. Au cours de ce travail, nous avons observé que la polymérisation se poursuivait après l'arrêt de l'irradiation et deux types distincts de post-effet ont été mis en évidence. Ils sont décrits dans la deuxième partie de cet article.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Irradiation et dosimétrie.

L'irradiation était effectuée dans des tubes scellés sous azote. Ces tubes comportaient une branche latérale. L'azote (commercial, exempt d'oxygène) était débarrassé des dernières traces d'oxygène par passage sur du cuivre chauffé au rouge et à travers une solution réductrice contenant 10 % d'hyposulfite de sodium, 0,2 % de β-anthraquinone-sulfonate de sodium et 15 % de soude.

Les solutions étaient irradiées à la température ambiante par des rayons X de 140 kV au Royal Cancer Hospital. L'intensité était 275 r/min. environ ; elle était déterminée avec précision à l'aide d'une chambre d'ionisation VICTOREEN, cette chambre d'ionisation étant disposée à l'emplacement exact du tube d'irradiation. A l'intérieur du tube à essai, l'intensité n'a été mesurée directement que dans quelques expériences en introduisant dans le tube un compteur à scintillation. Nous avons pu ainsi déterminer un facteur de correction pour l'absorption d'énergie par le verre.

2. Préparation de l'acide méthacrylique.

L'acide méthacrylique était distillé sous la pression atmosphérique pour en éliminer l'inhibiteur. Seule la fraction passant entre 161-163° C était recueillie.

Le monomère, conservé à basse température et le monomère fraîchement distillé donnaient des résultats semblables. Les solutions étaient préparées de la manière suivante : l'acide méthacrylique était versé avec une pipette, puis l'eau était ajoutée jusqu'au volume désiré. La concentration est exprimée en % (g de monomère pour 100 cc de solution).

3. Détermination du degré de polymérisation.

Après irradiation, la solution de monomère était agitée dans du méthanol afin d'obtenir rapidement une dissolution du polymère. Des fractions de cette solution étaient soumises à la dialyse et le degré de polymérisation était déterminé par dosage à la soude avant et après dialyse complète (trois jours dans un grand volume d'eau renouvelée fréquemment). Les sacs de cellophane utilisés retenaient les chaînes polymériques de masse moléculaire supérieure à 10.000 environ.

Nous avons observé que la dissolution du polymère dans le méthanol immédiatement après l'arrêt de l'irradiation, empêchait la polymérisation de se poursuivre (voir ci-dessous).

Dans la figure 1, chaque point représente une expérience et on peut remarquer que les conversions initiales sont rigoureusement proportionnelles à la dose, ce qui confirme la pureté du monomère. Aucune période d'induction n'a été observée à l'intensité utilisée. Son existence, à des intensités plus faibles n'est pas exclue.

4. Détermination des masses moléculaires.

La solution dialysée du polymère était diluée à 0,003 N (par rapport aux groupes carboxyles) et neutralisée à 60 % par de la soude. On mesurait alors sa viscosité. Le poids moléculaire pouvait être obtenu pour certaines vitesses d'écoulement à partir de la relation que ALEXANDER et STACEY ont établie par diffusion de la lumière (1955).

5. Premier post-effet.

Pour étudier la polymérisation qui se poursuivait après l'arrêt de l'irradiation, les tubes contenant la substance irradiée étaient conservés pendant trois

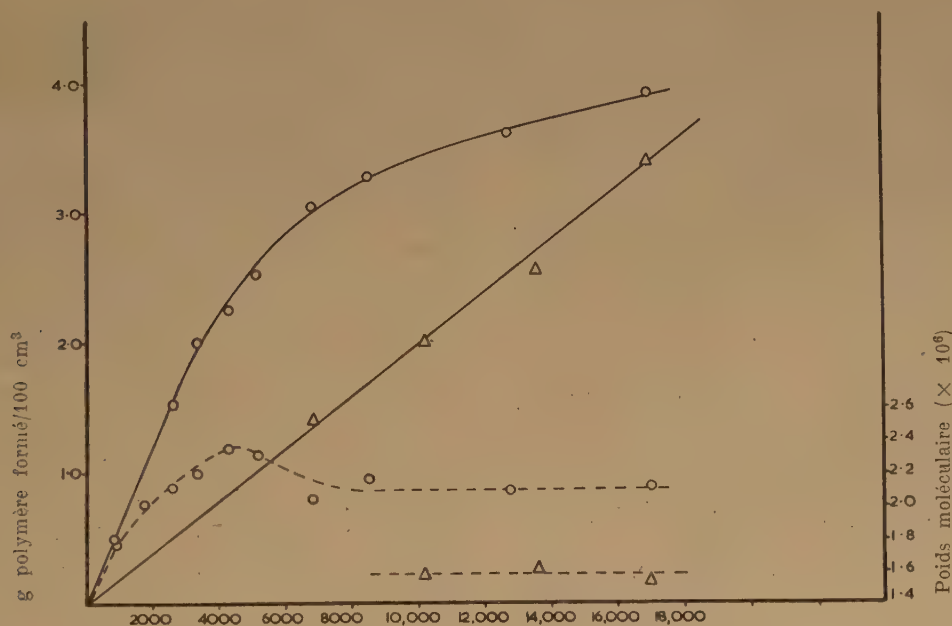


Fig. 1. — Vitesse de polymérisation de solutions contenant 5 % et 50 % d'acide méthacrylique et poids moléculaire du polymère formé.

o — o 5 % acide méthacrylique, conversion.
o --- o 5 % acide méthacrylique, poids moléculaire.
Δ — Δ 50 % acide méthacrylique, conversion.
Δ --- Δ 50 % acide méthacrylique, poids moléculaire.

jours sous atmosphère d'azote à l'obscurité et à la température ambiante. Ils étaient alors ouverts et l'on déterminait le degré de polymérisation suivant la technique décrite plus haut.

6. Second post-effet.

Le polymère, qui avait précipité au cours de la polymérisation, était lavé soigneusement sur un filtre à l'éther puis séché dans un dessicateur à vide. Ce polymère était capable d'amorcer la polymérisation d'une solution de monomère dans laquelle on avait fait barboter de l'azote. Une telle solution, contenant du polymère, était conservée à l'obscurité pendant trois jours. Le degré de polymérisation était ensuite déterminé. La polymérisation de cette solution était très lente et n'était en aucune manière terminée au bout de cette période.

Le pouvoir oxydant du polymère était déterminé par dissolution dans une solution alcoolique d'iodure de potassium et par dosage de l'iode libérée.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Cinétique de la polymérisation.

Pour chaque concentration de monomère, nous avons déterminé la quantité de polymère formée pour au moins quatre doses différentes de rayons X. Sur la figure 1, nous avons tracé deux courbes dose-conversion caractéristiques pour des concentrations en monomère inférieures à 65 %. On peut noter que la partie initiale de ces courbes est rigoureusement linéaire, ce qui indiquerait que la réaction est d'ordre zéro par rapport à la concentration en monomère. Cette hypothèse ne s'est pas trouvée vérifiée en fait (voir fig. 3). La figure 1 montre aussi la variation de la masse moléculaire en fonction de la dose. On pourra constater que, pour les doses envisagées, le poids moléculaire croît rapidement et reste ensuite approximativement constant. Pour une concentration en monomère supérieure à 65 %, le polymère précipite et l'on obtient des courbes caractéristiques d'auto-catalyse (fig. 2).

La figure 3 représente, en fonction de la concentration en monomère, les vitesses de polymérisation obtenues, exprimées en poids de polymère produit avec une dose de 1.000 r. Pour des concentrations en monomère supérieures à 65 %, la vitesse de polymérisation a été déterminée sur la partie initiale de la courbe dose-conversion, c'est-à-dire la partie qui correspond aux faibles doses. La figure 3 indique aussi la variation de la masse moléculaire en fonction de la concentration en monomère. Les masses moléculaires varient peu avec la dose (cf. fig. 1), mais à partir d'une certaine dose, elles atteignent les valeurs approximativement constantes dans les limites des erreurs expérimentales. Ce sont ces valeurs qui sont indiquées sur la figure 3. Cependant, pour des concentrations en monomère supérieures à 65 %, les masses moléculaires varient beaucoup avec la dose (c'est pourquoi elles ne sont pas indiquées sur la figure). Pour des concentrations inférieures à cette valeur elles diminuent quand la concentration en monomère croît de la même manière que les vitesses de polymérisation.

Pour déterminer l'effet du monomère en tant que précipitant sur la vitesse de polymérisation, l'acide méthacrylique a été polymérisé en présence de quantités croissantes d'un précipitant, l'acide sulfurique. Les résultats sont donnés dans le tableau I. Ils montrent que plus le mélange devient un mauvais solvant, plus le degré de polymérisation augmente.

L'augmentation de l'absorption photoélectrique des rayons X de 140 kV due à la présence de l'acide sulfurique est négligeable si on la compare à l'augmentation importante de la vitesse de polymérisation quand on passe de l'eau à SO^4H^2 2 N comme solvant.

Solutions diluées de monomère (1 - 7,5 %).

Dans ce domaine, les résultats indiqués sur la figure 3 peuvent être interprétés de la façon suivante : aux faibles concentrations en monomère, la vitesse croît rapidement avec la concentration ; les radicaux libres produits par la radiolyse de l'eau sont en partie utilisés pour la terminaison. Si l'on augmente la concentration de monomère, le rapport entre la terminaison mutuelle par une autre chaîne et la terminaison par un radical libre du solvant augmente si bien qu'un plus grand nombre de radicaux libres de solvant sont utilisables dans l'amorçage, c'est-à-dire que, pour des concentrations en monomère de 1 à 7,5 %, la vitesse d'amorçage croît. Nous n'avons malheureusement pas pu vérifier le mode de terminaison, n'ayant pu étudier la loi de variation en fonction de l'intensité. On ne saurait prétendre qu'aux faibles concentrations de monomère, tous les radicaux libres du solvant ne sont pas captés par celui-ci, car pour tous les solutés étudiés jusqu'à présent dans l'eau, le rendement de la réaction devient indépendant de la concentration, déjà pour des concentrations de 10^{-3} - 10^{-2} M (Fricke et Hart, 1935 et 1938), c'est-à-dire pour des concentrations plus faibles que celles que nous avons utilisées.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les courbes conversion-dose sont linéaires, fait caractéristique

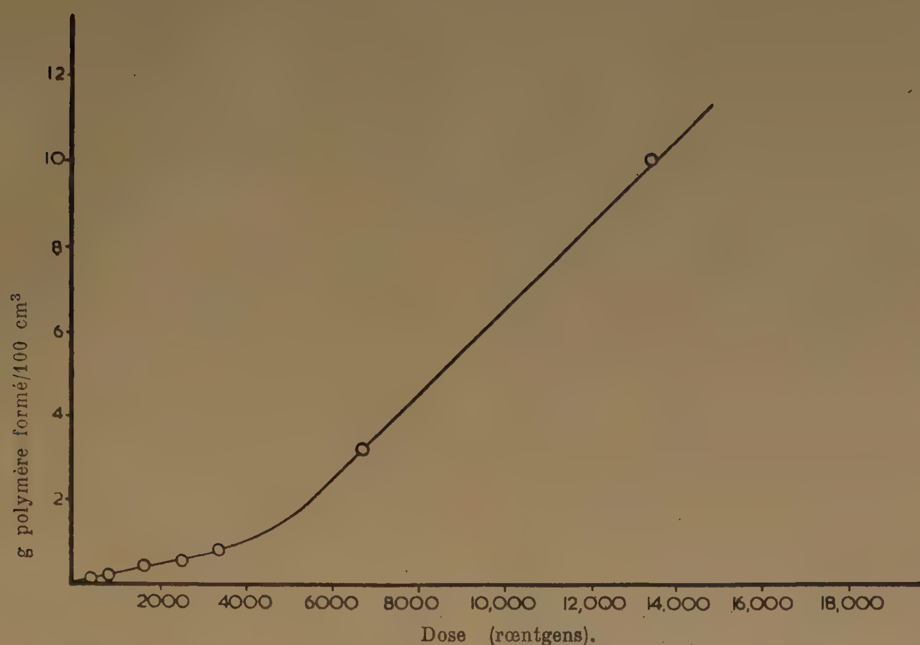


Fig. 2. — Vitesse de polymérisation d'une solution contenant 80 % d'acide méthacrylique.

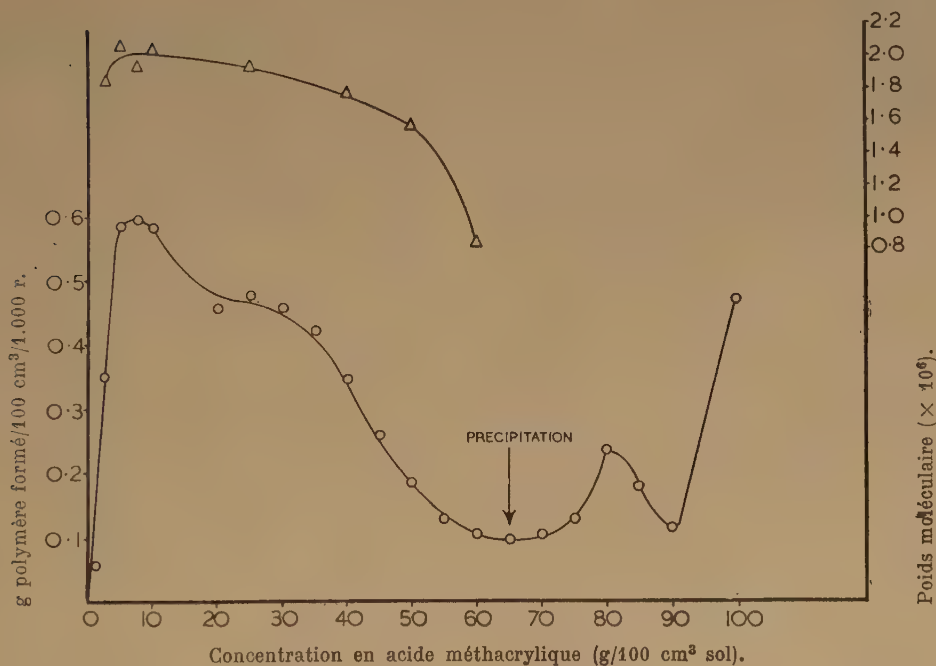


Fig. 3. — Variation en fonction de la concentration en monomère de la vitesse de polymérisation à dose constante et des poids moléculaires du polymère.

o—o vitesse pour une dose de 1.000 r.

Δ—Δ poids moléculaire.

qui indique une réaction d'ordre nul. Cependant, la figure 3 montre que cela n'est pas du tout le cas. Il est difficile d'expliquer ce désaccord.

Collinson et Dainton (1952) ont étudié, dans ce même domaine de concentration, la polymérisation de l'acrylonitrile amorçée par les rayons X et γ. Ils ont trouvé qu'elle est du deuxième ordre par rapport à la concentration du monomère, ce qui indique un processus de terminaison par radicaux libres. Ils ont cependant trouvé que la vitesse de polymérisation est presque directement proportionnelle à l'intensité du rayonnement, ce qui ne peut être expliqué simplement. Nos propres résultats ne conduisent pas à une relation simple du second ordre.

Concentrations intermédiaires de monomère (7,5 - 65 %).

La diminution de la vitesse de polymérisation dans ce domaine de concentration peut être due à une augmentation de la vitesse de terminaison, et ceci est confirmé par la diminution correspondante des masses moléculaires du polymère produit (voir fig. 3). Une suggestion peut être tentée : l'action directe du rayonnement sur le monomère produit une entité suffisamment réactive pour terminer les chaînes croissantes, mais incapables d'amorcer la polymérisation, ce qui expliquerait l'augmentation de la vitesse de terminaison. Si l'on considère toutes les explications possibles, on est frappé par l'aspect de la courbe obtenue par Chapiro (1950 *a*) pour la polymérisation du styrolène en présence de quantités croissantes de méthanol, qui est un précipitant pour le polymère. Les expériences de Chapiro peuvent être comparées aux nôtres, l'acide méthacrylique jouant le rôle de précipitant. Chapiro expliquait la diminution de la vitesse de polymérisation du styrolène, pour des concentrations croissantes de méthanol, par une augmentation de la vitesse de terminaison entre les chaînes de polymère qui se trouvent fortement concentrées dans le coacervat qui se forme. Pour un autre système où l'addition d'un précipitant ne conduit pas à la formation d'un coacervat, méthanol dans méthacrylate de méthyle, ce même auteur trouvait (1950 *b*) une augmentation régulière de la vitesse de polymérisation avec la concentration du précipitant. Dans ce cas, la vitesse de terminaison décroît au fur et à mesure que le polymère se pelotonne de plus en plus dans le solvant qui devient de plus en plus mauvais.

Dans cette étude, nous avons montré que l'addition d'un précipitant tel que l'acide sulfurique augmente en fait le degré de conversion (tableau I). La forme de la courbe donnant la vitesse de polymérisation ne paraît donc pas être due au monomère en tant que précipitant. En outre, nous n'avons pas mis en évidence la formation de coacervat ou de micelles dans notre système. Nous avons, par conséquent, été conduits à l'explication indiquée plus haut et basée sur l'effet du rayonnement plutôt que sur un phénomène colloïdal.

Tableau I

Polymérisation en présence d'acide sulfurique : 2,5 % d'acide méthacrylique + 2.000 r

Concentration en acide sulfurique	Aspect de la solution polymérisée	Polymère formé en g/100 ml/1.000 r
—	claire	0,35
2 N	opalescente	0,54
3 N	opalescente	0,62
4 N	précipité de polymère	0,67

Solutions concentrées de monomère (65 % - monomère pur).

Dans ce domaine, le polymère précipite. Les courbes conversion-dose indiquent que les solutions contenant un gel ou du polymère précipité (fig. 2) ont un comportement auto-catalytique typique, c'est-à-dire que la vitesse croît avec la conversion. Norrish et Smith (1942) ont observé un phénomène analogue dans la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'un mauvais solvant. Burnett et Melville (1947) l'ont confirmé pour la photopolymérisation de l'acétate de vinyle dans l'hexane normal. La vitesse augmentait régulièrement au-dessus de 3 % de conversion, mais cet « effet de gel » pouvait être déplacé à des degrés de conversion plus élevés par une augmentation de la température conduisant à une diminution de la viscosité. Au cours de la polymérisation de l'acrylonitrile pur, le polymère précipite, ce qui produit une augmentation de la vitesse de polymérisation. On ne retrouve pas ce phénomène quand la polymérisation est effectuée en présence d'un solvant tel que la diméthylformamide (Bamford et Jenkins, 1953 ; Prévot-Bernas, 1953).

Dans le cas où il y a formation de gel, l'augmentation de la vitesse de polymérisation est due au ralentissement de la terminaison entre deux chaînes polymériques, ces dernières diffusant lentement à travers le gel. La propagation n'est cependant pas ralentie, les petites molécules de monomère diffusant

facilement. Quand le polymère solide se dépose, il peut absorber le monomère et la vitesse de propagation croît. Etant donné que la vitesse de polymérisation n'est pas constante. nous avons choisi une valeur arbitraire : la vitesse initiale déduite de la partie linéaire de la courbe conversion-dose, obtenue comme nous l'avons déjà indiqué ci-dessus, pour de très faibles conversions. Remarquons que les points expérimentaux correspondent à des solutions contenant du polymère sous différentes formes. Quand les quantités de polymère formé sont petites, la vitesse de formation des agrégats est faible. Les solutions sont alors opalescentes. Au fur et à mesure que la dose croît, la quantité de polymère formé augmente et le précipité apparaît. Dans le cas du monomère pur, le polymère précipite même pour de très petites doses de rayons X. Pour des solutions à 80-90 % de monomère, la vitesse de polymérisation décroît.

Il est impossible d'expliquer la chute de vitesse observée entre 80 et 90 % de monomère ; on peut seulement noter que les vitesses de polymérisation déduites des courbes conversion-dose sont sujettes à caution dans ces cas.

PREMIER POST-EFFET

Si la solution de monomère n'est pas dissoute dans le méthanol immédiatement après arrêt de l'irradiation, mais conservée sous azote, la polymérisation se poursuit. Les expériences que nous décrivons ont été effectuées dans ces conditions. Le post-effet s'observe même si on laisse l'air pénétrer dans les solutions et si on les sature ensuite d'azote (voir ci-dessous). La post-polymérisation est d'abord linéaire en fonction du temps et cesse après quelques jours en atteignant une valeur maximum. Nous avons déterminé sur la partie linéaire initiale la quantité de polymère formé au bout de 72 heures. Dans ces mêmes conditions, des solutions non irradiées fournissaient des quantités négligeables de polymère. La première ligne du tableau II donne un résultat caractéristique qui ne varie pratiquement pas avec la concentration en monomère. Dans aucun cas, nous n'avons observé une accélération de la post-polymérisation au cours du délai fixé plus haut. La vitesse de polymérisation a été mesurée en fonction des facteurs suivants.

a) *Concentration en monomère.* — Des solutions de concentrations différentes en monomère étaient polymérisées, en donnant les doses de rayons X nécessaires pour former un gramme de polymère pour 100 cm³ de solution. Les quantités de polymère formées après trois jours sont indiquées sur la figure 4. La vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration en acide méthacrylique présent au début de la post-polymérisation. Il semble qu'une concentration initiale de 4-5 % de monomère soit nécessaire pour que le post-effet soit observable.

b) *Concentration en polymère.* — Des solutions de 10,5 à 12 % d'acide méthacrylique étaient irradiées avec des doses différentes, de sorte que dans tous les cas, 10 % de monomère subsistent. La quantité de polymère formé après trois jours était déterminée. La figure 5 indique qu'elle est proportionnelle à la concentration initiale en polymère.

A notre connaissance, c'est la première fois qu'une post-polymérisation est observée dans des solutions tout à fait mobiles et en absence totale de seconde phase. Ce n'est, en aucune façon, un effet de gel : nous n'avons jamais constaté une accélération de la polymérisation ; après la période initiale linéaire la vitesse de la réaction s'annule.

La proportionnalité entre la concentration en polymère et la vitesse de post-polymérisation indique que c'est bien le polymère qui amorce la polymérisation. Comme nous l'avons déjà indiqué, un post-effet est observé, même si la solution de monomère irradiée est exposée à l'air avant d'être à nouveau saturée d'azote. Ce fait prouve que, même si des radicaux polymériques, ou d'autres radicaux ayant une grande durée de vie sont responsables de cet effet, une certaine post-polymérisation est produite par une substance qui n'est pas détruite par l'oxygène comme le sont les radicaux. Cette substance est sans doute de nature peroxydique et nous avons pu mettre ce fait en évidence au cours d'expériences sur la dégradation de solutions d'acide polyméthacrylique sous l'action des rayons X. Nous avons trouvé (Alexander et Fox, 1954) que de telles solutions aqueuses ne se dégradaient qu'en présence d'oxygène. Pour ces expériences des solutions concentrées de polymère étaient préparées par chauffage pendant quelques jours d'un gel de polymère dans l'eau. Toutefois, quand on utilisait des solutions dans le méthanol sans les chauffer et transférait le polymère dans l'eau par dialyse, les solutions aqueuses résultantes étaient dégradées par les rayons X même en absence d'oxygène. Le chauffage sous vide d'une telle solution avant l'irradiation sous atmosphère d'azote rendait le polymère insensible, (voir le tableau III). Tout se passe, par conséquent, comme si des liaisons peroxydiques avaient été introduites au cours de la polymérisation de l'acide méthacrylique et que ces liaisons eussent été détruites par chauffage. Ceci a été confirmé dans le cas du second post-effet dû au polymère solide (voir ci-dessous). Nous ne pouvons encore fournir de mécanisme détaillé pour expliquer ce post-effet.

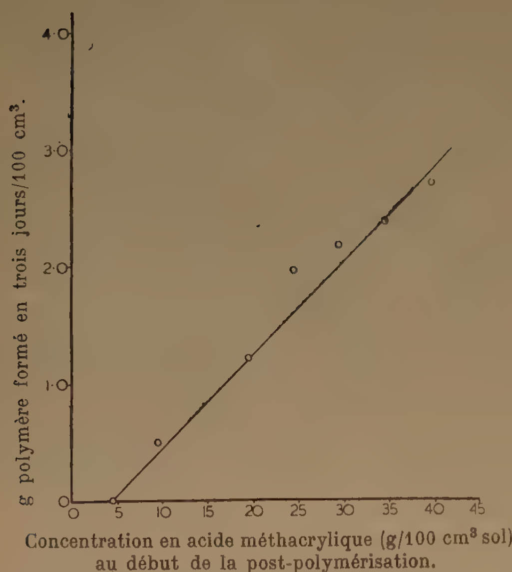


Fig. 4. — Premier post-effet : vitesse de formation du polymère au cours de la post-polymérisation en fonction de la concentration en monomère, pour une concentration initiale constante en polymère (1 g pour 100 cm³ de solution).

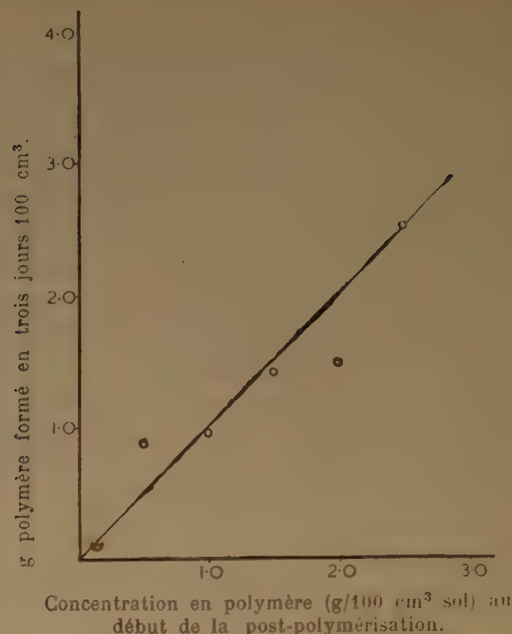


Fig. 5. — Premier post-effet : vitesse de formation du polymère au cours de la post-polymérisation, en fonction de la concentration en polymère, pour une concentration initiale constante en monomère (10 g pour 100 cm³ de solution).

SECOND POST-EFFET

Nous avons constaté que le polymère précipité au cours de la polymérisation des solutions contenant plus de 65 % de monomère, amorce la polymérisation des solutions d'acide méthacrylique. Nous avons constaté cet effet même quand le polymère a été exposé à l'air pendant quelques semaines. Cette post-polymérisation est un processus radicalaire inhibé par l'air et la benzoquinone comme l'indique le tableau II. Le fait que le polymère peut être exposé à l'air pendant de longues périodes prouve que son activité n'est pas due à des radicaux occlus tels que par exemple ceux qui sont trouvés dans le polyacrylonitrile précipité par son monomère au cours de la polymérisation (Bamford et Jenkins, 1953 et 1955). Le polymère produit au cours de ce second type de post-effet ressemble à celui qui a été décrit pour la première fois par Melville (1939) dans la photopolymérisation du méthacrylate de méthyle. Melville et Watson (1953) ont montré que le polyméthacrylate préparé par polymérisation catalytique (peroxyde de benzoyle) avait la propriété d'amorcer la polymérisation du méthacrylate de méthyle. Waltcher (1954) a pu montrer que cette propriété était due à des liaisons peroxydiques présentes dans le polymère et que, celles-ci étaient détruites par chauffage, le polymère perdant son activité. D'autre part, le polymère produit par polymérisation thermique ne possède pas cette propriété.

L'acide polyméthacrylique produit par les rayons X possède exactement la même propriété ; par chauffage *sous vide*, il perd son aptitude à amorcer une polymérisation aussi bien que son pouvoir oxydant (voir tableau II).

Tableau II

Second post-effet : pouvoir initiateur du polymère précipité, dans des solutions contenant 10 % de monomère, pendant trois jours et à l'obscurité.

Polymère ajouté à 10 cm³ de solution de monomère	Condition de la post-polymérisation	Polymère formé (g/100 cm³)	Pouvoir oxydant du polymère ajouté (équivalents × 10^{-6}/0,10 g)
0	N_2	0,14	—
0,033 g	N_2	2,10	~ 3
0,030 g	Air	0,20	—
0,039 g + 0,01 g benzoquinone	N_2	0,43	—
0,031 g chauffés préalabl. à l'air, 110°, 2 jours	N_2	0,82	~ 2
0,031 g chauffés sous vide, 110°, 2 jours	N_2	0,13	0

Ce polymère peut être obtenu par polymérisation du monomère pur. Il ne peut être question ici d'une oxydation des chaînes polymériques pendant l'irradiation ; il paraît raisonnable d'expliquer l'effet par une oxydation des radicaux polymériques qui se trouvent « enterrés » dans le précipité, par l'oxygène lorsque le polymère est exposé à l'air.

Cette étude a été effectuée avec les subventions accordées au Chester Beatty Research Institute (Institute of Cancer Research : Royal Cancer Hospital) par la British Empire Cancer Campaign, le Jane Coffin Childs Memorial Fund for Medical Research, le Anna Fuller Fund et le National Cancer Institute of the National Institutes of Health, U.S. Public Health Service.

BIBLIOGRAPHIE

ALEXANDER P. et FOX M. — *Nature*, 1952, **170**, 1022.

ALEXANDER P. et FOX M. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 415.

ALEXANDER P. et FOX M. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954 **50**, 605.

ALEXANDER P. et STACEY K. A. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 299.

BAMFORD C. H. et JENKINS A. D. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **216 A**, 515.

BAMFORD C.H. et JENKINS A.D. — *Proc. Roy. Soc.*, 1955, **228 A**, 220.

BURNETT G. M. et MELVILLE H. W. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **189 A**, 494.

CHAPIRO A. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47 A**, 747.

CHAPIRO A. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47 B**, 764.

COLLINSON E. et DAINTON F. S. — *Farad. Soc. Disc.*, 1952, **40**, **12**, 212.

FRICKE H. et HART E. J. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 60.

FRICKE H. et HART E. J. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 229.

MELVILLE H. W. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **163 A**, 511.

MELVILLE H. W. et WATSON W. F. — *J. Polym. Sci.*, 1953, **11**, 299.

NORRISH R. G. W. et SMITH R. R. — *Nature*, 1942, **150**, 336.

PRÉVOT-BERNAS A. — *C. R.*, 1953, **233**, 1686.

WALTCHER I. — *J. Polym. Sci.*, 1954, **14**, 411.

DISCUSSION

M. Chapiro. — 1. La loi de la variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration d'acide méthacrylique trouvée pour les solutions entre 1 et 7,5 % de monomère (fig. 3) est certainement due au fait que pour ces faibles concentrations le monomère ne capte pas la totalité dès radicaux primaires et qu'une partie de ceux-ci se recombinent entre eux et avec les chaînes croissantes. Nous avons donné ailleurs le traitement cinétique complet d'un tel système (*Congrès I.U.P.-C.C.*, Milan, 1954, à paraître) et nous avons montré, en particulier que si l'on admet la terminaison des chaînes croissantes par recombinaison avec les radicaux primaires on ne peut pas négliger la recombinaison de ces derniers entre eux. Ce phénomène se produit même avec des concentrations beaucoup plus grandes de monomère (styrolème pur, par exemple cf. *loc. cit.*) si l'intensité du rayonnement est assez élevée. Ceci s'explique peut être par l'énergie d'activation assez élevée (5-10 kcal) de la réaction d'addition d'un radical libre sur une double liaison.

2. La diminution de la vitesse et de la masse moléculaire pour des concentrations en monomère voisines du point de précipitation peut être interprétée par la coalescence des chaînes croissantes en micelles ou en gouttelettes gonflées de solvant. Dans ces conditions la concentration locale réelle des chaînes croissantes est beaucoup plus grande et la terminaison est accélérée. Le fait qu'aucun coacervat n'a été observé n'élimine pas la possibilité de l'existence de micelles ou de gouttelettes microscopiques (cf. *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747). L'hypothèse selon laquelle la terminaison est accélérée par un inhibiteur mystérieux ne fait que déplacer le problème.

M. Fox. — Nous croyons que la partie initiale croissante de la figure 3 est due au mécanisme que nous avons donné ; en effet tous les systèmes étudiés jusqu'à présent indiquent une capture complète des radicaux à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M. Dans de telles réactions l'énergie d'activation pour la réaction du premier radical ne doit pas être inférieure à 5-7 kcal. En ce qui concerne la seconde partie de la courbe, nous croyons que les résultats obtenus avec l'acide sulfurique comme précipitant, et qui se trouvent dans le tableau I, sont contraires à une explication colloïdale.

Les expériences photochimiques du Docteur STACEY indiquent que dans de telles conditions (acide sulfurique), la molécule de polymère forme une pelote très serrée.

M. Chapiro. — On ne peut pas comparer, sans vérification préalable, l'effet de deux précipitants aussi différents que l'acide sulfurique et l'acide méthacrylique. On sait que dans le cas du styrolène par exemple des précipitants comme les alcools d'une part, et les hydrocarbures paraffiniques, d'autre part, ont une action très différente sur la cinétique de la polymérisation. Dans le cas des polyélectrolytes comme l'acide polyméthacrylique les effets perturbateurs des différents précipitants sont certainement encore beaucoup plus complexes.

EDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Bulletin Analytique, (*voir au verso*).

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France........... 1.200 fr. — Etranger........... 1.500 fr.
VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 fr. (prix du tome).
Tome VI (1954) imprimé .... 400 fr.

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

M[lle] CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 fr.
FRANCON : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 fr.
FREYMANN : *Spectre infra-rouge et structure moléculaire*	200 fr.
SURUGUE : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée ; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 fr.
cartonné	2.000 fr.
Tome III broché	2.700 fr.
cartonné	3.000 fr.
TERROINE : *La synthèse protéique*	3.200 fr.
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 fr.

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 fr.
III.	Spectres moléculaires	750 fr.
V.	Echanges isotopiques et structure moléculaire	700 fr.
XX.	La combustion du carbone	1.800 fr.
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 fr.
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 fr.
XXXIX.	Electrolyse	1.500 fr.
LIII.	Etudes des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 fr.
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs	en préparation
LVI.	La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 fr.
XI.	La structure chimique des protéines	500 fr.
X.	La chimie des hautes températures	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique	600 fr.
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 fr.

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 13, quai Anatole-France, Paris (VII[e]) - C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : INValides 45-95.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 11-1955.
Dépôt légal : 4e trimestre 1955. — N° 5675.

NOUVELLLES MÉTHODES CRYOMÉTRIQUES ET POTENTIOMÉTRIQUES DE MESURE DES TRÈS FAIBLES CONSTANTES D'IONISATION

par ROBERT SCHAAL

Laboratoire de Chimie PCB IV, 11, rue Pierre-Curie

Manuscrit reçu le 1-3-55

SOMMAIRE

La détermination des très faibles constantes d'ionisation peut s'effectuer par cryoscopie dans les mélanges salins (eutectique nitrate de potassium-eau, point de transition du sulfate de sodium) dans le domaine compris entre 10^{-12} et 10^{-15}.

Le nitrobenzène et l'acide dichloracétique permettent d'obtenir des courbes potentiométriques de titrage de bases très faibles non titrables en solutions aqueuses.

La chimie organique présente, comme la chimie générale, quelques séries de composés dont les propriétés acido-basiques sont très nettes : acides carboxyliques et sulfoniques, amines aliphatiques, phénols, etc. ; mais ces séries sont peu nombreuses et la plupart des autres composés organiques semble être dépourvue de tout caractère ionogène.

Cependant LOWRY [1], en 1924, admettait déjà qu'un grand nombre de réactions organiques avait un caractère ionique mais ne pouvait en apporter de preuves expérimentales car, à part les séries déjà citées, les composés organiques ont des constantes d'ionisation très faibles.

Jusqu'en 1928, en effet, il n'existe aucune méthode physico-chimique pour mesurer les constantes d'ionisation d'acides ou de bases très faibles et le caractère acido-basique de quelques composés n'avait été mis en évidence qu'indirectement (solubilité dans la soude ou l'acide sulfurique, changement de coloration dans ces mêmes milieux...). Seules quelques évaluations de l'ordre de grandeur de 10^{-15} avaient été données : pour la deuxième constante d'ionisation de l'acide picrique, par exemple, EISENBRAND et VON HALBAN [2] indiquent les deux valeurs 3.10^{-15} et $1,6.10^{-16}$ sans pouvoir choisir entre elles par suite de l'imprécision de leur méthode.

Le principal obstacle aux mesures de constantes d'ionisation très faibles est constitué par le solvant habituellement employé, l'eau, dont les propriétés acido-basiques ne sont pas négligeables. Par suite de l'hydrolyse des sels, il n'est possible de mesurer dans l'eau des constantes d'ionisation inférieures à 10^{-13} que par une méthode cryoscopique nouvelle. Dans ce cas, la limite des mesures atteint 10^{-15}, ce qui est environ l'ordre de grandeur des constantes d'acidité et de basicité de l'eau.

Il est donc nécessaire pour étudier les ionisations très faibles de travailler en solvants non aqueux. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques s'est surtout développée depuis 1928, ce qui a permis de mettre au point de nombreux titrages de composés, soit simplement insolubles dans l'eau, soit trop faiblement acido-basiques pour y donner un point d'équivalence net, lors d'une réaction de neutralisation. Par contre, l'emploi des solvants non aqueux pour la mesure des constantes d'ionisation a été moins fréquent, car ces déterminations sont compliquées par le fait suivant :

L'ionisation d'un composé dépend de la constante diélectrique et aussi des propriétés physico-chimiques du milieu, de sorte que les valeurs déterminées dans un solvant sont différentes de celles que l'on mesure dans l'eau et qu'il n'est pas toujours possible de les raccorder à l'échelle des pH en solution aqueuse.

Si l'on choisit pour tous les milieux le même état de référence (par exemple l'activité tendant vers la concentration à dilution infinie dans l'eau), les constantes d'ionisation thermodynamiques sont indépendantes du solvant utilisé (si celui-ci n'a pas un caractère acido-basique trop marqué). Les constantes mesurées dans ces solvants sont, par contre, des constantes apparentes reliées aux précédentes par la formule :

$$K = K_T \cdot \frac{f_{AH}}{f_{A^-}} \left(\begin{array}{c} \text{pour un acide} \\ AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \end{array} \right)$$

Le logarithme du rapport des coefficients d'activité varie avec le solvant suivant l'inverse de la constante diélectrique, mais il a été vérifié expérimentalement dans un grand nombre de cas que, pour deux composés semblables, la variation est la même de l'eau à un solvant donné. Ce fait permet de dresser des tableaux d'acidité relative et de comparer ces différents composés à ceux qui peuvent être encore mesurés dans l'eau.

Dès que les composés étudiés diffèrent, surtout par la nature de leur charge, les variations sont différentes et les acidités de deux composés ne conservent pas un écart constant, lorsque le solvant change. Pour chaque type de charge (ion chargé positivement, ion négatif, etc...), il faut alors dresser des tableaux différents d'acidité relative.

Remarque. — Même des composés aussi voisins que les amines primaires, secondaires et tertiaires ne conservent pas les mêmes basicités relatives, lorsque la constante diélectrique des solvants diminue de sorte que dans l'éthanol ou dans le dioxanne, l'amine primaire est plus basique que l'amine secondaire, qui elle-même est plus basique que l'amine tertiaire ([3]).

Les solvants non aqueux permettent donc de mettre en évidence des propriétés acido-basiques très faibles et de mesurer les constantes d'ionisation apparentes, relatives au solvant employé. Ces valeurs ont pu quelquefois être comparées utilement aux valeurs déterminées dans l'eau et ont ainsi permis de prolonger l'échelle des pH au-dessous de 0 et au-dessus de 14.

Bases faibles.

L'étude des bases faibles débute avec les travaux de Hall, Conant, Werner ([4 à 8]) qui effectuent de très sérieuses recherches sur l'électrométrie dans l'acide acétique anhydre. Leur technique est à la base de tous les travaux potentiométriques dans les solvants non aqueux.

L'acide acétique anhydre, facile à obtenir pur, possède un produit ionique comparable à celui de l'eau :

$$[CH_3\ CO_2H_2^+]\ [CH_3\ CO_2^-] = 2{,}5.10^{-13}$$

L'échelle d'acidité mesurable dans ce solvant est, par conséquent, du même ordre que dans l'eau, mais décalée vers les hautes acidités (de pK = + 4,7 à pK — 6 environ). Il permet ainsi d'observer des différences entre les acides « forts » usuels, qui ne sont plus tous complètement ionisés :



$$ClO_4H > BrH > SO_4H_2 > ClH > NO_3H$$

les rapports de conductivité y sont respectivement de 400, 160, 30, 9 et 1 et seul l'acide perchlorique peut être considéré comme « fort ».

Hall et Conant emploient une électrode à chloranile-hydrochloranile comme indicatrice d'ions hydrogène et relient leur cellule de mesure par l'intermédiaire d'un pont au chlorure de lithium à une électrode de référence au calomel.

Les courbes de titrage montrent que l'on peut encore doser l'urée dans ce solvant, tandis que des bases plus faibles comme l'acétanilide ne donnent plus de saut de potentiel au point d'équivalence. Hall ([6]) dresse ainsi une échelle d'acidité arbitraire $(pH)^{HAc}$, qui permet d'évaluer la force relative d'un certain nombre de bases organiques. Le tableau suivant donne les pK, tous négatifs, des bases les plus faibles étudiées.

	$(pK)^{HAc}$
Nitro-4 dichloro-2,6 aniline	— 3,69
Propionitrile	— 3,65
Formanilide	— 3,49
Acétanilide	— 2,59
Tribromaniline	2,52
Phénylurée	— 2,00
Acétamide	— 1,64
Urée	— 0,93
Diméthylpyrone	— 0,76
Acétoxime	— 0,05

Le décalage entre cette échelle arbitraire $(pH)^{HAc}$ qui s'applique au type suivant de base :



$$B + H^+ \rightleftarrows BH^+$$

et celle des pH en solutions aqueuses est de — 1,7 environ.

Comme pour toutes les mesures électrométriques en solvants non aqueux, la précision est limitée par la reproductibilité des potentiels donnés par les électrodes ; ce potentiel n'est défini qu'à quelques mV près dans la région moyenne et l'erreur atteint vite une trentaine de millivolts pour les hautes acidités, de sorte que la plupart des valeurs indiquées ne sont définies qu'à ± 0,2 unité de pK près.

Pour éviter ces inconvénients, les autres travaux sont effectués par la méthode colorimétrique, qui donne des résultats plus précis. Hall, Meyer et Spengeman ([9, 10]) comparèrent alors les résultats obtenus par électrométrie et par colorimétrie pour quelques composés déjà cités.

Puis, Lemaire et Lucas ([11]) appliquèrent la même méthode pour déterminer les pK (rapportés à l'eau) de nouveaux corps :

	pK
Acétonitrile	— 4,2
Dioxanne	— 4
p-toluène sulfonamide	— 3,2
Eau	— 2,3
Acétanilide	— 0,9
Acétamide	+ 0,1
Urée	+ 0,5
Diphénylamine	> 1,1

La précision est augmentée par l'emploi de cette méthode colorimétrique et atteint ± 0,1 pK.

L'acide acétique, considéré en tant que base avec formation d'ions $CH_3CO_2H_2^+$ présente un pK de — 6 environ, comme l'ont montré les travaux de Usanovich et Sumarokova ([12]) sur la formation du perchlorate d'acide acétique, et cette valeur limite

l'acidité. HAMMETT et DIETZ [13] essayent l'acide formique pour titrer des bases plus faibles encore, mais les difficultés dues à la non-reproductibilité des électrodes sont plus fortes et HAMMETT et DEYRUP [14] reprennent la colorimétrie. Les plus bas pK qu'ils purent ainsi évaluer dans l'acide formique ont pour valeurs (rapportées à l'eau) :

Propionitrile	— 3,90
Eau	— 3,43
Acétanilide	— 1,50

Pour mesurer des valeurs beaucoup plus faibles, HAMMETT et ses collaborateurs ([15] à [18]) étudient l'acide sulfurique et l'acide perchlorique comme solvants, mais leur méthode diffère sensiblement des méthodes précédentes. Par suite de leur grande acidité, il n'est pas possible, en effet, d'effectuer un titrage par un acide encore plus fort ; de plus, le produit ionique de l'acide sulfurique pur (10^{-3}) est très grand, et l'échelle d'acidité utilisable serait très réduite. La méthode consiste donc à opérer non sur le solvant pur, mais sur des mélanges de l'acide et d'eau, chaque mélange représentant une valeur particulière de l'acidité, que les auteurs repèrent par « la fonction d'acidité H_0 ». Ces différents mélanges se conduisent comme des solutions tampon en solutions aqueuses et la valeur H_0 est déterminée de proche en proche à l'aide d'indicateurs colorés.

Cette méthode est très fructueuse, et s'applique également dans l'ultra-violet ; elle a permis d'atteindre des valeurs beaucoup plus faibles que celles qu'avaient fourni les méthodes déjà décrites, et nous les reproduisons dans le tableau suivant :

	pK
O-nitraniline	— 0,13
p-nitro diphénylamine	— 2,38
Dichloro-2,4 nitro-6 aniline	— 3,22
p-nitroazobenzène	— 3,35
Dinitro-2,6 méthyl-4 aniline	— 4,32
Dinitro-2,4 aniline	— 4,38
N, N-diméthyl trinitro-2,4,6 aniline	— 4,69
p-méthylacétophénone	— 5,35
Benzylidène-acétophénone	— 5,61
p-benzoylnaphtalène	— 5,92
Acétophénone	— 6,02
p-benzoyldiphényle	— 6,19
n-butyrophénone	— 6,21
Propiophénone	— 6,28
p-bromacétophénone	— 6,40
Bromo-6 dinitro-2,4 aniline	— 6,59
Isobutyrophénone	— 6,72
Acide benzoïque	— 7,25
Acide phénylacétique	— 7,59
Anthraquinone	— 8,18
Trinitro-2,4,6 aniline	— 9,29

La dernière valeur obtenue (— 9,29) correspond à 98 % d'acide sulfurique.

Puis BRANDT [19] put encore prolonger cette fonction d'acidité dans des mélanges d'acide et d'anhydride sulfurique, ce qui permit d'atteindre la valeur de la constante de basicité du nitrobenzène :

	pK
p-nitrotoluène	— 10,28
p-chloronitrobenzène	— 11,26
Nitrobenzène	— 11,86

mais les mesures doivent alors être effectuées rapidement, car l'anhydride réagit sur les bases utilisées, en les sulfonant.

Cet ensemble de méthodes fut complété par GORDY et STANFORD [20] qui, au cours de recherches sur la liaison hydrogène, trouvèrent un procédé très intéressant pour obtenir une valeur de la basicité de quelques liquides organiques.

L'alcool deutérométhylique CH_3OD présente le même spectre d'absorption I.R., qu'il soit dissous dans un solvant neutre comme le benzène ou à l'état de vapeur. Lorsque l'on remplace le solvant neutre par un solvant basique, la bande caractéristique devient plus intense et subit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, soit $\Delta\mu$ le déplacement exprimé en microns. En étudiant des composés dont l'ionisation était déjà connue, GORDY et STANFORD établissent la formule empirique suivante :

$$\Delta\mu = 0{,}0147 \log K_b + 0{,}194$$

pour une solution normale de méthanedeutérol dans le liquide étudié. Appliquée à quelques bases très faibles, cette formule donne :

	K_b
Nitrobenzène	4.10^{-25}
Benzaldéhyde	8.10^{-20}
Acétone	2.10^{-18}
Acétophénone	1.10^{-20}
Acétate d'éthyle	8.10^{-20}
Ether isopropylique	9.10^{-16}

Pour l'acétophénone, l'accord avec les travaux de FLEXSER et HAMMETT est parfait ; par contre, pour le nitrobenzène, la valeur obtenue est plus faible que celle de BRANDT (ΔpK = 1,2). Pour d'autres composés, la méthode conduit à des valeurs aberrantes ; par exemple, le calcul des constantes d'ionisation d'après les déplacements donnés par GORDY conduit à — 7,1 pour l'acétonitrile, — 0,27 pour l'éther ordinaire, — 1,7 pour l'éther isopropylique (les éthers seraient alors mesurables dans l'eau). L'emploi de cette méthode ne peut ainsi se généraliser.

Acides faibles.

En 1932, CONANT et WHELAND [21] donnèrent un tableau d'acides très faibles classés par ordre de

force décroissante, sans préciser la valeur de chaque constante. Ils se basaient sur le déplacement d'un acide de son sel par un acide plus fort, pour établir leur force relative.

En 1936, MacEwen (22) étudie une trentaine d'acides de proche en proche, à partir de l'alcool méthylique dont la constante de dissociation (10^{-16}) avait été mesurée par Unmack (23). Les valeurs indiquées n'expriment que des ordres de grandeur et sont surtout intéressantes au-dessous de 10^{-20}, où il n'existe encore aucune autre détermination :

	pK
Pyrrole	16,5
Ethanol	
Isopropanol	18
Benzhydrol	
Phénylméthanol	
Triphénylcarbinol	
Butanol tertiaire	19
Acétophénone	
Phénylfluorène	
Phénylacétylène	21
Indène	
Diphénylamine	23
Fluorène	25
Aniline	27
Xanthane	29
Triphénylméthane	33
Diphénylméthane	35
Cumène	37

En 1943, Bell (24) étudie les vitesses de réaction entre les cétones et les ions HO^- et en tire les valeurs suivantes :

	pK
Acétone	20
Ethanol	19,7
Acétophénone	19,2
Acétonylacétone	18,7
Chloracétone	16,5
Bromacétone	16,1
Dichloracétone	14,9
Malonate éthyle	12,9

Puis, King et Marion (25) se basent sur la vitesse de la décomposition de la nitrosotriacétonimine, catalysée par les ions HO^-, mais non par les acides faibles : ils peuvent ainsi mesurer la concentration de ces ions HO^- restés libres par suite de l'hydrolyse au cours d'un titrage de l'acide étudié par une base forte. Les valeurs suivantes sont extrapolées à force ionique nulle, et représentent les constantes thermodynamiques vraies :

Acétoxime	Méthyléthylcétoxime	Diéthylcétoxime
$3{,}83.10^{-13}$	$3{,}54.10^{-13}$	$2{,}54.10^{-13}$

Schwarzenbach et Sulzberger (26) emploient des solutions de soude et de potasse concentrées pour obtenir de fortes alcalinités, mais la viscosité de ces solutions et l'insolubilité de la plupart des composés organiques n'ont pas permis d'étendre leur méthode.

Stearns et Wheland (27) utilisent comme solvant l'éthanol absolu, qui est moins acide que l'eau (pK # 19). Ils y effectuent de véritables titrages spectrophotométriques, en employant comme base forte l'éthylate de sodium, mais la constante diélectrique de l'alcool (D = 25) produit un abaissement des constantes d'ionisation des acides faibles étudiés, de telle sorte que si l'on rapporte les plus grandes valeurs de pK ainsi obtenues, à l'échelle des pH en solution aqueuse, elles ne dépassent pas 16 (ΔpK # 3 entre l'eau et l'éthanol).

	pK
Trinitro-4,4',4" triphénylméthane	17,44
Dinitro-2,4 diphénylamine	17,71
Dinitro-2,4 aniline	18,46
Nitro-4 diphénylamine	20,60

Le dernier travail est effectué par Deno (28) en 1952, en même temps que le nôtre. Il établit, dans les mélanges d'eau et d'hydrazine, une fonction d'acidité qui permet de mesurer des constantes jusqu'à 10^{-16}. Ses valeurs sont en bon accord avec nos résultats, sauf pour le nitro-3 carbazole que nous trouvons moins acide.

DÉTERMINATIONS CRYOSCOPIQUES DE CONSTANTES D'IONISATION

Nous avons mis au point une technique qui s'applique aussi bien aux acides qu'aux bases, dont les constantes d'ionisation sont comprises entre 10^{-12} et 10^{-15}, à condition que ces composés soient nettement solubles ($\geqslant$ 0,4 M) dans les solutions aqueuses de sels minéraux.

La cryoscopie avait déjà été employée pour déterminer l'acidité de composés aldéhydiques par Auerbach (29) et Euler (30) ; mais, dans les conditions habituelles d'utilisation, l'application en est difficile, car les lois reliant l'abaissement du point de fusion aux concentrations ne sont pas simples lorsqu'il s'agit d'électrolytes. A la suite de divers travaux dans des solutions saturées de sulfate de sodium, il a été constaté que l'abaissement cryoscopique du point de transition était rigoureusement proportionnel à la concentration en ions HO^- (Souchay, Schaal) (31). La simplicité de cette loi et la commodité de la technique nous ont incités à orienter nos recherches dans cette direction et à appliquer cette constatation, tant aux bases qu'aux acides faibles.

Avantages de cette méthode sur l'électrométrie.

En général, l'électrométrie constitue la méthode la plus simple pour la détermination de constantes de dissociation acides ou basiques dans les solutions aqueuses. Elle devient cependant d'un emploi malaisé lorsque les basicités ou acidités sont inférieures à 10^{-12}, pour les raisons suivantes :

1. Lors de l'addition d'un acide fort à la base faible, la concentration des ions H^+ est très voisine de celle de la solution d'acide fort, amenée à la même concentration, sans base faible (en effet, l'hydrolyse du sel formé est quasi totale). Ainsi, lorsque l'on ajoute un équivalent d'acide nitrique à une solution de base faible à la concentration 0,4 M, nous verrons que la concentration en ions H^+ est de 0,238 si le pK de la base est + 0,39, et de 0,36 si le pK est — 0,70, alors que pour l'acide nitrique seul, cette concentration serait de 0,40. Or, les mesures électrométriques permettent difficilement, surtout dans cette zone d'acidité, d'apprécier avec précision de telles différences. Cela tient en particulier à ce que leurs indications sont proportionnelles aux logarithmes des concentrations, et non pas directement à ces concentrations : les très faibles différences que l'on doit mettre en évidence le deviennent encore plus par l'emploi de l'échelle logarithmique.

2. Dans les milieux fortement acides ou basiques, les électrodes employées ne donnent pas toujours satisfaction : l'électrode en verre présente de fortes erreurs qu'il n'est pas facile d'évaluer et qui sont souvent de l'ordre de grandeur des différences étudiées ; l'électrode d'hydrogène ne peut être utilisée avec des produits facilement réductibles...

Pour résoudre ce problème par électrométrie, il faut recourir à des méthodes différentes.

a) On peut faire intervenir un solvant autre que l'eau, dans lequel les différences de potentiels à mesurer soient plus grandes (absence d'hydrolyse) : c'est ce que nous avons fait en employant le nitrobenzène et l'acide dichloracétique (chap. suivant).

b) On peut mesurer le pH d'une solution renfermant une très petite quantité d'un acide fort en présence d'un gros excès de la base difficilement ionisable ; cette dernière arrive à neutraliser une quantité assez importante de l'acide. Ainsi, MICHAELIS [32] mesure les constantes d'ionisation de polyols et de sucres dans le domaine des faibles acidités. Mais cette méthode peut être complètement faussée si la base faible employée en grosse quantité renferme une trace d'impureté plus basique ; pour les acides faibles, toute trace de gaz carbonique est également très gênante. Et surtout, elle revient à n'explorer que le début de la courbe de titrage, si bien que, lorsque la substance présente plusieurs acidités, on ne peut mettre en évidence qu'une seule d'entre elles, la première, si les autres en diffèrent suffisamment, ou l'acidité globale, si elles sont de même ordre.

Les techniques cryoscopiques que nous allons exposer permettent de dépasser les possibilités de l'électrométrie en solutions aqueuses dans le domaine des faibles ionisations.

A. Bases faibles.

Cryoscopie dans l'eutectique nitrate de potassium-eau. — Le mélange *nitrate de potassium-eau* se comporte à la température de l'eutectique (— 2,7°) comme un solvant cryoscopique [MULLER [33]] : si l'on dissout une substance dans ce mélange, l'abaissement de la température eutectique suit une loi simple, analogue à celles de RAOULT pour un solvant pur. Mais le gros avantage de la cryoscopie dans un tel mélange est que, si le produit ajouté est un électrolyte à ion commun (nitrate ou sel de potassium), seul l'ion *non* commun participe à l'abaissement : l'interprétation des mesures se trouve alors considérablement simplifiée.

En particulier, nous avons constaté qu'en ajoutant de l'acide nitrique dans un tel milieu, l'abaissement était, dans un grand intervalle de concentrations, proportionnel à la concentration en acide, donc aux ions H^+ (puisque les ions NO_3^- sont inactifs).

Relations utilisées. — Considérons une base très faible BOH, à la concentration C. Si nous y ajoutons de l'acide nitrique pour la neutraliser suivant le processus :

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O$$



une faible partie seulement des ions H^+ entrera en réaction à cause de l'hydrolyse poussée du sel NO_3B. Soit x le nombre de molécules NO_3H ajouté par molécule de base (fraction d'équivalent). Si BOH n'avait pas de propriétés basiques, la concentration de H^+ serait Cx ; en réalité, elle est un peu inférieure. Par un étalonnage préalable, il est facile de savoir quel serait l'abaissement cryoscopique, si les ions H^+ ajoutés n'avaient pas réagi ; la différence entre cet abaissement et l'abaissement mesuré correspond à la quantité d'ions H^+ entrés en réaction, soit Cx — (H^+), en figurant les concentrations par des parenthèses.

La concentration des ions B^+ formés est égale à celle des ions H^+ entrés en réaction, soit $Cx - (H^+)$. La concentration de la base libre sera :

$$(BOH) = C - (B^+) = C(1 - x) + (H^+)$$

Si K désigne la constante de dissociation apparente de la base (à la force ionique où l'on opère) (*) :

$$\frac{(B^+)\ (HO^-)}{(BOH)} = K$$

ce qui donne, en remplaçant (B^+) et (BOH) par leurs valeurs et (HO^-) par $\frac{K_w}{(H^+)}$ (K_w = produit ionique de l'eau que nous pouvons prendre égal à 10^{-14}) :

$$K = \frac{\left[x - \frac{(H^+)}{C}\right] . K_w}{(H^+)\left[1 - \left(x - \frac{(H^+)}{C}\right)\right]} \qquad (1)$$

MODE OPÉRATOIRE

A. Etalonnage.

Il s'agit de déterminer la correspondance entre l'abaissement cryoscopique dû aux ions H^+ et leur concentration, exprimée en ions-g par 1.000 cm³ d'eau. Pour nous placer dans des conditions opératoires bien identiques aux conditions du titrage, nous opérons en présence de glucose, à une concentration égale à celle de la base étudiée (soit 0,4 M), mais ne se combinant pas aux ions H^+, si bien que l'abaissement mesuré après addition d'acide, diminué de l'abaissement pour $x = 0$ (glucose pur), représente bien l'abaissement dû aux ions H^+ ajoutés.

En fait, il faut appliquer un certain nombre de corrections, car l'addition d'acide nitrique dilue les substances étudiées : 1 cm³ de NO_3H (13,4 N) contient en effet 0,536 cm³ d'eau, si bien que l'addition de n cm³ du réactif se traduit par une augmentation du volume d'eau de 0,536 n cm³. Les explications qui suivent permettront de comprendre les corrections à effectuer :

1. A 50 cm³ d'eau, on ajoute 0,02 mole de glucose (soit une concentration de 0,4 M), puis 10 g de NO^3K et l'on mesure l'abaissement de la température eutectique (**) suivant la méthode de la surfusion. On trouve ainsi 0,75.

2. On ajoute ensuite n cm³ de NO_3H (13,4 N) : soit P le nouvel abaissement mesuré.

a) La concentration de NO_3H (n cm³ de NO_3H, 13,4 N, dilués dans un poids d'eau de 50 + 0,536 n cm³) sera de :

$$\frac{13,4\ .\ n}{50 + 0,536\ n}$$

ce qui représente la concentration vraie en ions H^+.

La concentration totale (base + ion correspondant) qui était primitivement de 0,4 M, devient, par suite de la dilution due à l'addition de l'acide nitrique :

$$C_{corr.} = \frac{0,4\ .\ 50}{50 + 0,536\ n}$$

La formule (1) permet alors de calculer la constante de la base faible.

b) L'abaissement correspondant sera de P, diminué de l'abaissement dû au glucose qui est de :

$$\frac{0,75\ .\ 50}{50 + 0,536\ n}$$

si l'on admet que cet abaissement est proportionnel aux concentrations (ce qui est, en général, le cas, si les variations ne sont pas trop importantes).

En appelant ΔP corrigé l'abaissement réel dû aux ions H^+ :

$$\Delta P_{corr} = \Delta P_{mes} - \frac{0,75\ .\ 50}{50 + 0,536\ n}$$

En faisant varier n et en mesurant les ΔP correspondants, on obtient le tableau suivant :

n	$(H)^+$	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$\Delta P_{corr.}/(H^+)$
0	0	0,75	0	0
0,4	0,107	0,99	0,239	2,23
0,5	0,133	1,05	0,304	2,29
0,8	0,210	1,22	0,480	2,29
1,0	0,262	1,34	0,600	2,30
1,2	0,314	1,46	0,720	2,31
1,6	0,416	1,71	0,971	2,34
2	0,515	1,97	1,236	2,40
3	0,760	2,54	1,805	2,44

Ainsi, dans les titrages futurs, nous calculerons la concentration des ions H^+ libres en divisant ΔP_{corr} par 2,30 (moyenne).

Ce ΔP_{corr} ne dépend ni de la concentration du glucose, ni de la nature de ce corps.

B. Exécution d'un titrage.

Le mode opératoire est identique à celui qui a été déjà décrit. A la place du glucose, on ajoute le

(*) Cette force ionique, essentiellement due au mélange salin, est grande par rapport à celle de la base, et de plus, ne varie pratiquement pas pendant le titrage : on peut donc employer les concentrations à la place des activités.

(**) C'est-à-dire que l'on refroidit le mélange jusqu'à une température inférieure de 0,2° environ à la température de congélation présumée, puis on fait cesser la surfusion en ajoutant un cristal de glace. La température remonte et reste constante tant qu'il y a du liquide en présence de solide, pour redescendre ensuite ; c'est la température eutectique. Au cours de ces opérations, il est essentiel que l'agitation soit bien régulière, et assez vive.

composé à étudier à la concentration 0,4 M, et l'on mesure l'abaissement de la température eutectique, soit Q. On verse ensuite n cm³ de NO_3H (13,4 N), et l'on mesure à nouveau l'abaissement, soit Δ P. Comme précédemment :

$$\Delta P_{corr.} = \Delta P - \frac{Q \cdot 50}{50 + 0{,}536\, n}$$

et, par suite de l'étalonnage :

$$(H^+) = \frac{\Delta P_{corr.}}{2{,}30}$$

C. Application à quelques bases organiques.

Les composés ont été nécessairement choisis solubles dans l'eau, et également dans le milieu salin considéré. Leurs constantes peuvent être exprimées suivant la théorie classique : $K_b = Y.K_w$ (nous avons effectué le calcul en employant cette terminologie), ou encore suivant la théorie de BRÖNSTED, qui permet de donner le pK du couple acido-basique que forment la base et l'ion correspondant. On passe facilement d'une notation à l'autre ; soit :

$$K = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1}{Y} = \frac{(H^+)\left[1 - \left(x - \frac{(H^+)}{C}\right)\right]}{\left[x - \frac{(H^+)}{C}\right]}$$

et :

$$pK = -\log \frac{(H^+)\left[1 - \left(x - \frac{(H^+)}{C}\right)\right]}{\left[x - \frac{(H^+)}{C}\right]} \qquad (2)$$

Sous cette forme, un pK de + 1 correspond à une constante $K_b = 10^{-13}$. A un pK de — 1 correspond un K_b de 10^{-15}. Ce mode d'expression est un peu plus avantageux pour représenter les variations du pH (ou du potentiel d'acidité) au cours d'un titrage dans les solvants non aqueux. C'est pourquoi nous donnerons les résultats sous les deux formes.

Acétaldoxime : CH_3-CH=N—OH.

x	$\Delta P_{corr.}$	(H^+)	C	$x-\frac{(H^+)}{C}$	$(H^+)\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0,40	0	0	
0,267	0,120	0,052	0,40	0,135	0,045	2,98
0,534	0,260	0,114	0,398	0,246	0,086	2,86
0,800	0,430	0,187	0,396	0,328	0,126	2,60
1,07	0 572	0,254	0,394	0,426	0,146	2,92
1,33	0,750	0,327	0,392	0,495	0,167	2,98

soit : $K_B = 2{,}8\ K_W = 2{,}8.10^{-14}$
$pK = + 0{,}46$

Acétoxime : $(CH_3)_2C$=NOH.

x	$\Delta P_{corr.}$	$x-\frac{(H^+)}{C}$	$(H^+)\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,267	0,030	0,233	0,010	23,0
0,534	0,099	0,426	0,024	16,6
0,800	0,172	0,604	0,030	19,7
1,070	0,345	0,700	0,063	16,0
1,35	0,540	0,730	0,063	11,5

soit : $K_B = 17\ K_W = 1{,}7.10^{-13}$
$pK = + 1{,}23$

Urée : CO=$(NH_2)_2$.

x	$\Delta P_{corr.}$	$\left(x-\frac{H^+}{C}\right)$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,334	0,141	0,188	0,050	3,64
0,534	0,242	0,270	0,076	3,52
0,800	0,400	0,361	0,113	3,22
1,07	0,570	0,444	0,138	3,21
1,33	0,740	0,512	0,152	3,38

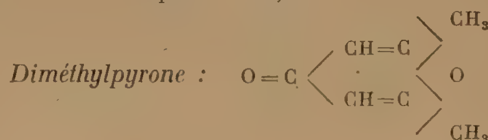
soit : $K_B = 3{,}4.10^{-14}$
$pK = + 0{,}53$

Thiourée : $CS(NH_2)_2$.

0	0	0	0	—
0,267	0,211	0,016	0,0984	0,163
0,534	0,424	0,031	0,182	0,280
0,800	0,658	0,050	0,281	0,177
1,070	0,894	0,073	0,362	0,193
1,330	1,13	0,110	0,421	0,262
2	1,84	0,140	0,420	0,225

soit : $K_B = 0{,}2.10^{-14}$
$pK = - 0{,}70$

Diméthylpyrone :



x	$\Delta P_{corr.}$	$\left(x-\frac{H^+}{C}\right)$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,334	0,161	0,192	0,0656	2,16
0,534	0,272	0,312	0,0965	2,30
0,800	0,425	0,485	0,131	2,40
1	0,560	0,608	0,145	2,70
1,33	0,808	0,864	0,181	2,58

soit : $K_B = 2{,}4 1.0^{-14}$
$pK = + 0{,}40$

Formamide : H—$CONH_2$.

x	$\Delta P_{corr.}$	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,267	0,171	0,064	0,0765	0,836
0,534	0,373	0,109	0,151	0,720
0,800	0,597	0,149	0,224	0,645
1,070	0,822	0,188	0,282	0,666
1,33	1,001	0,250	0,327	0,766

soit :

$K_B = 0,73.10^{-14}$
pK = — 0,14

Acétamide : CH_3—CO—NH_2.

x	$\Delta P_{corr.}$	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,267	0,176	0,057	0,078	0,73
0,534	0,353	0,130	0,140	0,93
0,804	0,568	0,170	0,207	0,82
1,07	0,784	0,224	0,258	0,87
1,33	1,00	0,260	0,308	0,845
2	1,64	0,350	0,415	0,84

soit :

$K_B = 0,82.10^{-14}$
pK = — 0,09

Propionamide : $C_2H_5CONH_2$.

x	$\Delta P_{corr.}$	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0,267	0,181	0,051	0,0818	0,625
0,534	0,372	0,090	0,161	0,558
0,800	0,586	0,130	0,230	0,565
1,07	0,812	0,190	0,280	0,675

soit :

$K_B = 0,6.10^{-14}$
pK = — 0,22

Méthylacétamide : CH_3—CONH—CH_3.

x	ΔP_{corr}	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0,267	0,150	0,105	0,058	1,8
0,534	0,310	0,195	0,108	1,8
0,800	0,505	0,245	0,166	1,47
1,07	0,710	0,29	0,218	1,34
1,33	0,910	0,33	0,274	1,25

soit :

$K_B = 1,5.10^{-14}$
pK = + 0,18

Diéthylformamide : H—$CON(C_2H_5)_2$.

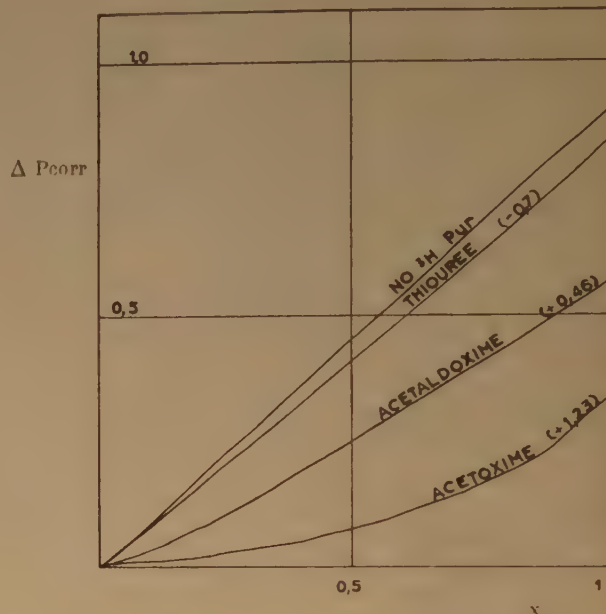
x	ΔP_{corr}	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0,267	0,180	0,073	0,079	0,975
0,534	0,342	0,169	0,124	1,36
0,800	0,546	0,197	0,191	1,07
1,07	0,771	0,245	0,245	1,00

soit :

$K_B = 1,10.10^{-14}$
pK = + 0,04

D. Domaine d'utilisation de la méthode.

Il est évident que si la constante K_b est extrêmement faible, l'abaissement observé sera (par suite de l'hydrolyse totale du sel), celui de l'acide nitrique pur. Au contraire, si la basicité du composé est suffisamment forte, les ions H^+ seront consommés en presque totalité lors de l'addition d'acide : l'abaissement résultant sera pratiquement nul et la courbe $\Delta P_{corr} = f(x)$ se confondra pratiquement avec l'axe des abscisses.



La figure ci-contre est significative : elle montre que pour des constantes inférieures à $0,1.10^{-14}$ environ, les mesures sont très difficiles, car l'écart entre les abaissements dus à l'acide pur ou aux ions H^+ restés libres est très faible : la moindre erreur expérimentale influe beaucoup sur le calcul de K_b. De même, pour une base dont la constante est plus forte que 80.10^{-14} environ, les ions H^+ non combinés au cours du titrage sont en concentration trop faible pour pouvoir être mesurés avec précision. En d'autres termes, la méthode ne couvre que le domaine de basicité compris entre 10^{-15} et 10^{-12} ($-1 < pK < +2$).

Les abaissements cryoscopiques ont été mesurés avec un thermomètre de Beckmann au 1/200 de degré. Pourrait-on augmenter la précision de la méthode, par exemple en employant des couples thermoélectriques ? Nous ne le pensons pas, car dans tous les calculs précédents, nous avons admis que les abaissements dus à la base BOH non ionisée et à l'ion correspondant B^+ étaient les mêmes. La constance des valeurs trouvées pour K_b confirme

que cela est pratiquement exact, mais il n'en est pas nécessairement ainsi en toute rigueur. Nous estimons que, dans l'état actuel des connaissances, il est préférable de s'en tenir à la précision donnée par le thermomètre de Beckmann.

E. Acides faibles.

Pour la détermination des constantes d'ionisation d'acides plus faibles que 10^{-12}, nous avons pu employer la méthode précédente, en utilisant l'eutectique *nitrate de potassium-eau* et la potasse comme agent de titrage (voir plus loin : acétoxime, etc.). Nous avons, en outre, mis au point une méthode similaire, basée sur l'emploi, comme solvant cryoscopique, du mélange *eau-sulfate de sodium*. A la température de 32,8°, il existe un équilibre entre les formes solides : sulfate anhydre et sulfate décahydraté (point de transition). En présence d'un sel étranger, cette température subit un abaissement qui est relié à la concentration de ce sel par une loi analogue à celle de Raoult : la méthode revient donc à mesurer l'abaissement du point de transition, au lieu de l'abaissement de la température eutectique, et le fait que cette température (32°8) soit plus haute, rend la technique plus simple : il suffit, en effet, de disposer d'un bain d'eau vers 35° C pour réchauffer les solutions, au lieu du mélange réfrigérant glace + sel nécessaire dans le cas de l'eutectique. Les mesures de température sont plus précises dans ce milieu, car la surfusion cesse immédiatement, dès que l'on amorce la transformation en ajoutant un cristal de sulfate de sodium décahydraté. D'autre part, le refroidissement, effectué à l'air, est bien plus régulier. (Avec l'eutectique nitrate de potassium-eau, on est obligé de refroidir le tube-laboratoire dans le mélange réfrigérant, où le refroidissement est souvent trop rapide et irrégulier. La meilleure manière d'opérer est alors de mettre ce tube-laboratoire dans un deuxième tube un peu plus large, lui-même plongé dans le mélange vers — 10°. Mais, de toutes façons, la température se fixe plus lentement pour l'eutectique que pour le point de transition.)

Cette seconde technique présente un petit inconvénient par rapport à la première : certains composés étudiés sont quelquefois insolubles dans la solution saturée de sulfate de sodium (3,5 M), et nous avons dû alors recourir à l'eutectique, pour pouvoir les étudier (acétoxime, etc...).

Cryoscopie dans le mélange eau-sulfate de sodium. — L'avantage majeur de la cryoscopie dans le sulfate de sodium sur la cryoscopie habituelle dans l'eau réside également dans le fait que, si l'on ajoute un électrolyte à ion commun (sulfate ou sel de sodium), seul, l'ion non commun participe à l'abaissement de la température de transition [Darmois E., Perrin et Perret ([34], [35])]. En particulier, nous avons vérifié, en introduisant de la soude dans un tel milieu, que l'abaissement était rigoureusement proportionnel à la concentration en base, donc en ions HO^- (puisque les ions Na^+ sont inactifs), dans un grand intervalle de concentrations.

a) *Relations utilisées.* — Ces relations sont identiques à celles qui ont été employées pour les bases faibles. Soit l'acide faible $AH \rightleftarrows A^- + H^+$, avec :

$$K = \frac{(A^-)\ (H^+)}{(AH)}$$

à la concentration totale c. Lors de la neutralisation par la soude, et avec les mêmes notations que dans le chapitre précédent, on a :

$$(AH) = C(1 - x) + (HO^-)$$
$$(A^-) = Cx - (HO^-)$$

d'où :

$$K = \frac{\left[x - \frac{(HO^-)}{C}\right] K_w}{(HO^-)\left[1 - \left(x - \frac{(HO^-)}{C}\right)\right]} \qquad (1)$$

Nous avons également étudié des acides faibles dont les constantes sont trop proches l'une de l'autre, pour que l'on puisse les calculer indépendamment ; il faut alors effectuer les calculs de la manière suivante : soit les deux équilibres de dissociations successives :

$$\frac{(AH^-)\ (H^+)}{(AH_2)} = K_1 \quad \frac{(A^{--})\ (H^+)}{(AH^-)} = K_2$$

On a :

$$(AH^-) = \frac{K_1\ (AH_2)}{(H^+)} = \frac{K_1}{K_w}\ (AH_2)(HO^-) = K_1(AH_2)\,(OH^-)$$
$$(A^{--}) = K'_1\ .\ K'_2\ (AH_2)(HO^-)^2$$

si l'on pose :

$$K'_1 = \frac{K_1}{K_w}$$

et :

$$K'_2 = \frac{K_2}{K_w}$$

Ecrivons que la somme des concentrations de AH_2 et de ses anions est constante, et que la solution est, dans son ensemble, électriquement neutre :

$$(AH_2) + (AH^-) + (A^{--}) = C$$
$$2\ (A^{--}) + (AH^-) = Cx - (HO^-)$$

En remplaçant dans ces équations les concentrations de (AH^-) et de (A^{--}) par leurs valeurs, nous obtenons :

$$x - \frac{(HO^-)}{C} = \frac{2\ K'_1\ K'_2\ (HO^-)^2 + K'_1\ (HO^-)}{1 + K'_1\ K'_2 (HO^-)^2 + K'_1\ (HO^-)} \qquad (2)$$

On voit facilement si l'hypothèse n'attribuant à la substance qu'une seule acidité est suffisante : dans le cas contraire, K calculé par la formule (1) augmente constamment au cours du titrage, surtout dans les hautes alcalinités : K_2 étant plus faible que K_1 ne se manifeste que dans cette zone, et la constante globale K augmente, puisque l'on y intègre un effet supplémentaire (dû à la deuxième constante).

Il faut alors recourir à la formule (2), et les calculs de K_1 et K_2 sont assez laborieux, car l'équation (2) ne peut se résoudre que par la méthode des « approximations successives ». Mais on peut éviter au maximum les tâtonnements en faisant la remarque suivante : au début du titrage, pour les faibles valeurs de x, la deuxième acidité plus faible que la première n'exerce qu'un effet très faible (les termes en $K'_2(HO^-)$ sont négligeables devant les autres) : on tire une première valeur approchée de K'_1, qui est plus ou moins précise suivant que K'_2 est plus ou moins différent de K'_1.

On l'introduit dans l'équation (2), avec d'autres valeurs de x et de (HO^-), et on en tire K'_2 que l'on porte à son tour dans (2) pour calculer une deuxième valeur plus exacte de K'_1, à partir de laquelle on recommence le calcul. Ce procédé aboutit à des valeurs précises de K'_1 et K'_2, d'autant plus rapidement que K'_1 diffère davantage de K'_2, ce qui est souvent le cas. On doit cependant noter que toute erreur sur K'_1 se répercute fortement sur K'_2.

b) *Mode opératoire et exemple.* — Le mode opératoire est identique à celui qui a déjà été employé.

1. La soude est à la concentration 10 N, 1 cm³ renfermant 0,93 cm³ d'eau.

2. L'étalonnage est effectué en présence de chlorure de sodium ou de succinate de sodium, et l'abaissement du point de transition, pour des solutions 0,4 M, est alors de 0°77.

Le calcul de ΔP_{corr} s'effectue par la formule suivante :

$$\Delta P_{corr.} = \Delta P_{mes.} - \frac{0,77 \cdot 50}{50 + 0,93 \cdot n}$$

On obtient ainsi le tableau d'étalonnage suivant :

n cm³	(HO^-)	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$\Delta P_{corr.}/(HO^-)$
0	0	0,77	0	—
0,5	0,099	0,96	0,197	1,99
1	0,195	1,15	0,394	2,02
2	0,385	1,52	0,783	2,03
3	0,570	1,89	1,166	2,03
4	0,745	2,23	1,520	2,04

Dans les titrages futurs avec de la soude 10 N, on calculera, par conséquent, la concentration en ions HO^- libres, par la relation :

$$(HO^-) = \frac{\Delta P_{corr.}}{2,02}$$

Nous allons maintenant donner un exemple des calculs de deux constantes d'ionisations d'un composé biacide : pour vérifier l'exactitude des valeurs de K'_1 et K'_2 ainsi calculées, nous les portons dans l'équation (2), et en déduisons (HO^-) pour chaque valeur de x. Cette concentration est ensuite comparée à la valeur expérimentale et l'erreur est indiquée dans la dernière colonne du tableau. Etant donné la précision que l'on peut atteindre avec le thermomètre de Beckmann, l'accord est très satisfaisant (erreur inférieure à ± 2 %).

Inositol :

$$K_1 = 3,2.10^{-14}$$
$$K_2 = 0,11.10^{-14}$$

x	ΔP_{corr}	$(HO^-)_{exp.}$	$(HO^-)_{calc.}$	E %
0	0	0	0	
0,25	0,099	0,047	0,046	+ 2
0,50	0,206	0,097	0,099	— 2
0,75	0,323	0,152	0,155	— 2
1,00	0,458	0,216	0,218	— 1
1,25	0,602	0,284	0,283	— 0,5
1,50	0,743	0,350	0,349	— 0,5
2,00	1,045	0,492	0,497	— 1
2,50	1,367	0,644	0,637	+ 1,5
3,00	1,687	0,795	0,796	0

c) *Applications.* — Cette méthode a pu être appliquée à un grand nombre de composés, aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique.

En chimie minérale, nous avons mesuré la deuxième constante de l'acide sulfhydrique, en opérant sur le sulfhydrate :

$$H_2S : \quad K_2 = 0,15.10^{-14} \quad pK_2 = 14,82$$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	C	(HO^-)	$(HO^-)/C$	K_2'
0	0,720	0	0,40	0	0	—
0,25	0,907	0,194	0,39	0,092	0,235	0,16
0,50	1,095	0,389	0,39	0,185	0,474	0,14
0,75	1,265	0,565	0,38	0,269	0,707	0,16
1	1,450	0,757	0,38	0,360	0,947	0,15

Dans ce cas, la première constante est tellement plus forte qu'elle peut être négligée dans le calcul de

K.. La valeur trouvée pour K_2 est en parfait accord avec celle de KNOX (36).

Le borate de sodium donne, lors du titrage, un abaissement identique à celui de la soude pure : la deuxième constante d'ionisation de l'acide borique, si elle existe, est certainement inférieure à 10^{-15}.

De même, par un processus un peu différent, mais basé sur cette méthode, nous avons déterminé la troisième constante de l'acide vanadique = $6,5.10^{-14}$ [SOUCHAY, SCHAAL (37)], tandis que SOUCHAY et HESSABY (38) mesuraient la deuxième constante de l'acide arsénieux : 2.10^{-14}.

En chimie organique, cette méthode cryoscopique dans le sulfate de sodium a pu être appliquée au problème de l'acidité de la fonction -OH des polyols et des sucres.

Polyols. — La fonction -OH ne présente pas une acidité suffisante pour être mesurée en solution aqueuse. Cependant, son acidité peut être renforcée par la présence d'autres fonctions identiques, d'une double ou triple liaisons, etc... Elle se prête alors à une mise en évidence par cryoscopie.

Glycol :

$K = 0,66.10^{-14}$

$pK = 14,18$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	C	(HO^-)	(HO^-)/C	K'
0	0,710	0	0,40	0,00	0	—
0,25	0,872	0,169	0,39	0,079	0,203	0,61
0,50	1,035	0,338	0,39	0,159	0,407	0,64
0,75	1,185	0,495	0,38	0,233	0,613	0,67
1,25	1,508	0,830	0,38	0,391	1,028	0,72
1,75	1,820	1,154	0,37	0,544	1,470	0,71
2,25	2,170	1,516	0,37	0,715	1,932	0,65

Glycérol :

$K = 10^{-14}$

$pK = 14,00$

x	$P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,154	0,072	1,04
0,50	0,308	0,145	1,01
0,75	0,465	0,219	1,05
1,00	0,611	0,288	1,11
1,25	0,775	0,366	1,09
1,50	0,938	0,442	0,98
1,75	1,114	0,525	0,94
2,00	1,290	0,608	0,92

Butène-2 diol-1,4 :

$K = 0,70.10^{-14}$

$pK = 14,15$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO)/C	K'
0,25	0,165	0,200	0,67
0,50	0,315	0,407	0,68
0,75	0,485	0,607	0,72
1,00	0,650	0,813	0,74
1,50	0,975	1,251	0,70
2,00	1,330	1,710	0,65

Butyne-2 diol-1,4 :

$K_1 = 1,15.10^{-13}$ $pK_1 = 12,94$

$K_2 = 0,15.10^{-14}$ $pK_2 = 14,82$

x	$\Delta P_{corr.}$	$(HO^-)_{exp}$	$(HO)^-_{calc}$	Erreur
0,00	0,00	0	0	
0,25	0,046	0,021	0,021	0
0,50	0,107	0,051	0,051	0
0,75	0,188	0,090	0,089	+ 1
1,00	0,283	0,134	0,139	— 4
1,50	0,504	0,268	0,263	+ 3
1,75	0,714	0,340	0,336	+ 2
2,00	0,884	0,421	0,413	+ 2
2,50	1,204	0,573	0,575	— 0,5
3,00	1,574	0,749	0,724	+ 2

Diéthylèneglycol :

$K = 0,85.10^{-14}$

$pK = 14,07$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0	0	0	
0,25	0,155	0,074	0,862
0,50	0,310	0,148	0,835
1,00	0,635	0,303	0,840
1,50	0,951	0,453	0,856
2,00	1,291	0,615	0,840
2,50	1,630	0,776	0,858

Erythritol :

$K = 1,92.10^{-14}$

$pK = 13,72$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,126	0,059	1,82
0,50	0,261	0,123	1,83
0,75	0,390	0,184	1,97
1,00	0,531	0,256	1,88
1,25	0,692	0,326	1,96
1,50	0,843	0,397	1,88
2,00	1,162	0,550	1,93
2,50	1,505	0,710	1,96

Penta-érythritol :

$K = 3{,}15.10^{-14}$

$pK = 13{,}50$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,101	0,048	3,03
0,50	0,217	0,103	2,99
0,75	0,332	0,158	3,19
1,00	0,468	0,222	3,21
1,25	0,613	0,291	3,23
1,75	0,919	0,437	3,02
2,00	1,084	0,516	2,93
3,00	1,729	0,823	3,03

Mannitol :

$K_1 = 7{,}5.10^{-14}$ $pK_1 = 13{,}13$

$K_2 = 0{,}2.10^{-41}$ $pK_2 = 14{,}70$

x	$\Delta P_{corr.}$	$(HO^-)_{exp}$	$(HO^-)_{calc}$	Erreur %
0,25	0,056	0,028	0,029	— 4 %
0,50	0,131	0,065	0,065	0
0,75	0,222	0,114	0,109	+ 4
1,00	0,339	0,168	0,163	+ 4
1,25	0,454	0,225	0,223	+ 1
1,75	0,713	0,358	0,356	+ 1
2,00	0,856	0,429	0,436	— 1
2,25	1,018	0,504	0,507	— 1
2,50	1,165	0,577	0,585	— 2

Sorbitol, dulcitol :

$K_1 = 6{,}6.10^{-14}$ $pK_1 = 13{,}18$

$K_2 = 0{,}25.10^{-14}$ $pK_2 = 14{,}60$

x	ΔP_{corr}	$(HO^-)_{exp}$	$(HO^-)_{calc}$	Erreur %
0,25	0,063	0,030	0,031	— 3
0,50	0,149	0,070	0,070	0
0,75	0,245	0,116	0,115	+ 1
1,00	0,367	0,174	0,167	+ 4
1,50	0,629	0,299	0,290	+ 3
2,00	0,911	0,433	0,432	+ 0,5
2,50	1,203	0,572	0,585	— 3

Gluconate de sodium :

$K = 4{,}2.10^{-14}$

$pK = 13{,}38$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,085	0,040	4,13
0,50	0,182	0,087	4,18
0,75	0,300	0,143	4,14
1,00	0,425	0,202	4,36
1,50	0,718	0,342	3,95
2,00	1,019	0,485	4,53

Remarque. — L'abaissement moléculaire dans le sulfate de sodium est de $\Delta P/C$ est égal à 17 pour la plupart des composés étudiés. Cependant, quelques-uns d'entre eux présentent, à la concentration utilisée (0,4 M), un abaissement moléculaire pouvant descendre jusqu'à 9, qui indiquerait, pour ces corps, un taux d'association assez fort dans le milieu utilisé. Si l'on abaisse la concentration, l'abaissement moléculaire tend vers 17, comme le montre le tableau suivant :

Abaissement moléculaire de l'éthoxyéthanol

C	t°	ΔP	ΔP/C
0,4	3,24	0,42	10,5
0,2	3,37	0,28	13,8
0,1	3,50	0,16	15,8
0,05	3,57	0,08	16

Les corps suivants n'ont pu être étudiés, en raison de leur abaissement moléculaire aberrant, à la concentration de 0,4 M :

	$\frac{\Delta P}{C}$
Butane diol-2,3	10
Butane diol-1,4	9,5
Pyrocatechite...........................	6
Méthyléthylglycérol	9,5
Hydrate de chlorate	12,5

Si l'on applique la méthode sans tenir compte de cet abaissement trop faible, on obtient des valeurs variables pour les constantes d'ionisation, le calcul de (HO^-) étant faussé par la diminution de l'association. Par exemple :

Chloral (0,4 M)

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,50	0,150	0,075	5,8
0,625	0,203	0,101	5,6
0,75	0,266	0,133	5,0
1,00	0,330	0,165	7,9
1,25	0,542	0,270	4,35
1,50	0,686	0,343	4,00

Cette valeur de $K = 5.10^{-14}$ est bien trop faible. EULER (30) a obtenu, par conductimétrie $K = 4.10^{-12}$, ce qui semble plus raisonnable.

D'un autre côté, on ne peut abaisser la concentration de travail, car les différences de température deviendraient trop petites pour être mesurées avec précision.

Influence de la constitution sur l'acidité

Glycol : CH_2OH-CH_2OH. — Bien que possédant deux fonctions -OH primaires susceptibles de s'ioniser le glycol ne montre ici qu'une seule acidité. En corrigeant cette première acidité par le facteur statistique de WEGSCHEIDER [39] pour éliminer l'influence de l'augmentation de concentration en groupement hydroxyle, le pK corrigé est de 14,18, avec $\Delta = \log 2$.

Glycérine. — Les deux fonctions -OH primaires sont certainement plus acides que la fonction -OH secondaire. Si l'on applique la même correction en ne tenant compte que de ces deux -OH primaires (log 2), il vient $pK_{corr.} = 14{,}30$: l'acidité est légèrement augmentée par la présence d'un -OH secondaire.

Butène-2 diol-1,4 : $CH_2OH — CH = CH — CH OH$. $pK_{corr.} = 14{,}45$. — L'influence acidifiante de la double liaison compense l'éloignement des deux fonctions primaires. Nous n'avons malheureusement pas pu mesurer l'acidité du butanediol-1,4 dont l'abaissement moléculaire était beaucoup trop faible.

Butyne-2 diol-1,4 : $CH_2OH — C \equiv C — CH_2OH$. — L'influence de la liaison triple est très forte, de telle sorte que l'on peut mesurer l'ionisation des deux fonctions alcool primaire. Pour la première, le pK corrigé est de 13,24, ce qui représente plus d'une unité de différence avec le corps précédent. Une triple liaison présente donc un effet acidifiant très net que J. CHAUVELIER et GAUDEMART ont déjà constaté dans le cas de la série suivante : propylamine, allylamine, propargylamine [40].

Diéthylèneglycol : $HOCH_2 — O — CH_2 — CH_2OH$. — Le pK corrigé est de 14,37. La fonction étheroxyde exerce un effet acidifiant comparable à celui d'une fonction -OH secondaire, et la faible augmentation d'acidité par rapport au glycol serait due à l'effet supplémentaire de la fonction -OH primaire en position δ.

Erythritol : $CH_2OH — CHOH — CHOH — CH_2OH$. — Le pK corrigé est de 14,02. L'accumulation des fonctions -OH secondaires produit une augmentation très nette de l'acidité.

Pentaérythritol : $C(CH_2OH)_4$ — La correction doit tenir compte des quatre fonctions primaires et le pK corrigé par $\Delta = \log 4$ est de 14,06. L'acidité est du même ordre que celle de l'érythritol.

Inositol. — Ce corps qui ne possède pas de fonction -OH primaire, est cependant nettement acide, alors que les pyrocatéchites *cis* et *trans* n'ont montré aucun acidité (voir plus loin). Bien que les fonctions -OH secondaires soient beaucoup moins acides que les primaires, l'accumulation d'un certain nombre de ces fonctions augmente suffisamment l'acidité pour que l'on puisse les mesurer. La deuxième acidité est, du reste, à la limite de la méthode cryoscopique.

Mannitol, dulcitol, sorbitol : $CH_2OH — (CHOH)_4 — CH_2OH$. — Les résultats obtenus avec ces trois composés montrent que la stéréo-isomérie n'a qu'une influence négligeable sur l'ionisation. Le pK corrigé pour le mannitol est de 13,43 et les quatre fonctions secondaires produisent un effet comparable à celui d'une triple liaison.

Gluconate de sodium : $CH_2OH — (CHOH)_4 — CO_2Na$. — Le pK de la fonction alcool primaire est de 13,38. Par rapport au mannitol, ce composé est à peine plus acide, le groupement [$-CO_2^-$] ne produisant qu'un effet acidifiant négligeable. Ce cas peut être comparé à celui des acides aminés, où le groupement $-CO_2^-$ en position ε n'augmente l'acidité de l'ion ammonium que de $\Delta pK \doteq -0{,}18$ [EDSALL, BLANCHARD [41]].

Sucres. — D'une manière générale, les sucres sont beaucoup plus acides que les polyols précédents. Leur première ionisation, de l'ordre de 10^{-12}, est à la limite supérieure de la méthode cryoscopique. Cette propriété est utilisée pour la formation de sucrates de calcium. Certains polyholosides sont du reste encore plus acides, et ne peuvent plus être étudiés par la méthode cryoscopique (mélézitose, lactose, cellobiose, raffinose, etc.).

Glucose :

$K_1 = 1{,}10.10^{-12}$ $pK_1 = 11{,}96$
$K_2 = 0{,}90.10^{-14}$ $pK_2 = 14{,}05$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	C	$(\overline{OH})_{exp}$	$(\overline{OH})_{calc}$	Erreur
0	0,700	0	0,40			
0,50	0,705	0,018	0,39	0,009	0,009	0
0,75	0,720	p,040	0,38	0,019	0,021	— 10
1,00	0,770	0,096	—	0,048	0,047	+ 2
1,25	0,870	0,204	0,38	0,101	0,097	+ 4
1,75	1,115	0,459	0,37	0,227	0,228	— 0
2,50	1,540	0,900	0,36	0,445	0,444	— 0,2
3,25	1,990	1,350	0,36	0,668	0,661	+ 1

Pour la première constante (comme pour toutes les constantes de l'ordre de 10^{-12}), les mesures sont moins précises, car les différences mesurées Δ P sont très faibles, et ne commencent à être sensibles que pour $0,75 < x < 1$.

Xylose :

$K_1 = 1,3.10^{12}$ $pK = 11,87$

$K_2 = 0,5.10^{-14}$ $pK_2 = 14,30$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)
0	0,69	0	0
0,75	0,71	0,030	0,0143
1,00	0,76	0,096	0,0457
1,50	1,01	0,358	0,170
1,75	1,15	0,500	0,238
2,00	1,28	0,640	0,320
2,50	1,60	0,970	0,461

Sorbose :

$K_1 = 90.10^{-14}$ $pK_1 = 12,05$

$K_2 = 0,6.10^{-14}$ $pK_2 = 14,22$

0	0,86	0	0
0,50	0,86	0,011	0,0053
1,00	0,93	0,099	0,0483
1,225	1,02	0,195	0,0954
1,50	1,14	2,324	0,158
2,00	1,42	0,620	0,302
2,50	1,66	0,875	0,427
3,00	2,01	1,232	0,602
3,50	2,30	1,355	0,750

Fructose :

$K_1 = 1,40.10^{-12}$ $pK_1 = 11,86$

$K_2 = 1,15.10^{-14}$ $pK_2 = 13,94$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$(HO)^-$	K'
0	0,73	0	0	—
0,75	0,74	0,028	0,0136	184
0,87	0,76	0,050	0,0244	172
1,00	0,79	0,085	0,0414	200
1,12	0,84	0,138	0,0623	388
1,25	0,88	0,180	0,0878	—
1,50	0,99	0,297	0,145	—
1,75	1,13	0,440	0,214	—
2,00	1,27	0,590	0,288	—
2,50	1,56	0,888	0,434	—

Arabinose :

$K_1 = 1.10^{-12}$ $pK_1 = 12,00$

$K_2 = 1,9.10^{-15}$ $pK_2 = 14,72$

0	0,735	0	0	—
0,500	0,740	0,018	0,0087	107
0,875	0,785	0,068	0,0332	111
1,00	0,825	0,115	0,0562	108
1,25	0,930	0,225	0,110	198
1,50	1,085	0,389	0,190	400
2,00	1,195	0,510	0,249	—
2,50	1,645	0,755	0,377	—

Pour ces deux derniers corps, nous avons calculé la constante globale K′ comme s'il n'existait qu'une seule acidité. Dans le cas où $K_1/K_2 \geqslant 10^3$ (arabinose), K′ est à peu près identique à K_1 au début du titrage, mais augmente rapidement ensuite. Lorsque K_1/K_2 # 10^2 (fructose), K′ diffère notablement de K_1, même pour $x < 1$, et le calcul des deux constantes est un peu plus difficile.

Rhamnose :

$K_1 = 8.10^{14}$ $pK_1 = 12,10$

$K_2 = 1.10^{15}$ $pK_2 = 15,00$

x	ΔP	ΔP_{corr}	(HO^-)
0	0,665	0	0
0,50	0,675	0,021	0,010
0,75	0,705	0,056	0,026
1,00	0,775	0,132	0,063
1,25	0,900	0,262	0,125
1,50	1,035	0,404	0,192
2,00	1,335	0,735	0,350
2,50	1,685	1,077	0,513
3,00	2,040	1,244	0,583

La deuxième constante est trop faible pour être mesurée avec une grande précision.

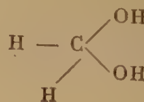
Mannose :

$K_1 = 1,5.10^{-12}$ $pK_1 = 11,82$

$K_2 = 0,7.10^{-14}$ $pK_2 = 14,15$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$(HO)^-$
0	0,86	0	—
0,50	0,86	0,010	0,00470
0,75	0,87	0,029	0,0138
0,87	0,88	0,041	0,0195
1,00	0,92	0,090	0,0425
1,25	1,03	0,199	0,095
1,50	1,15	0,334	0,150
2,00	1,42	0,004	0,288
3,00	2,00	1,270	0,605

Remarque. — La forte acidité que présentent ces sucres est due à la présence de deux atomes d'oxygène sur le carbone pseudoaldéhydique (de la forme cyclique), ce qui les rapproche de l'hydrate de formaldéhyde :



dont la constante de dissociation, mesurée par WADANO [42], est $1,7.10^{-13}$ à 20°.

Les deuxièmes constantes sont plus fortes, si les sucres présentent une fonction alcool primaire (glucose), moins fortes si cette fonction n'existe pas (rhamnose). Pour les pentoses, la deuxième constante est moins forte que pour les hexoses, par suite d'un plus petit nombre d'hydroxyles secondaires. Mais l'interprétation de cette deuxième constante est très difficile, car nous ne savons pas actuellement si le cycle s'ouvre lors de la deuxième ionisation, et dans quelles conditions la formule peut redevenir linéaire.

Cryoscopie des acides faibles dans l'eutectique nitrate de potassium-eau. — L'utilisation du sulfate de sodium ne nous a pas permis d'étudier un certain nombre de composés que nous avions envisagés parce que leur solubilité n'atteint pas 0,4 M dans ce milieu salin. En particulier, les propanal, butanal, isobutanal, alcool benzylique, pyrocatechol, acétoxime, acétaldoxime sont insolubles, ou relargués lors de l'addition de sulfate de sodium. D'autres composés, comme nous l'avons déjà vu, présentent dans ce milieu un abaissement moléculaire trop faible (butanediols, diéthanolamine, triéthanolamine, propylèneglycol).

Comme certains de ces corps, l'acétoxime par exemple, sont solubles dans l'eutectique nitrate de potassium-eau, nous avons essayé d'utiliser ce mélange comme le précédent, en effectuant le titrage avec de la potasse. Comme la méthode et les formules sont identiques, nous allons nous borner à résumer les calculs : concentration (KOH) = 10 N :

$$(HO^-) = \frac{10\,n}{50 + 0{,}84\,n}$$

$$\Delta P\ \text{corr} = \Delta P\ \text{mesuré} - \frac{0{,}680\ .\ 50}{50 + 0{,}84\,n}$$

Etalonnage :

$$\frac{\Delta P_{\text{corr.}}}{(HO^-)} = 2{,}05$$

Constante :

$$K = \frac{\left(x - \frac{(HO^-)}{C}\right) K_w}{(HO^-)\left[1 - \left(x - \frac{(HO^-)}{C}\right)\right]}$$

Résultats expérimentaux.

Acétaldoxime : $HON{=}CH{-}CH_3$:

$K = 2{,}1.10^{-13}$
$pK = 12{,}62$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_w
0	0	0	—
0,25	0,025	0,0122	23
0,50	0,060	0,0282	26
0,75	0,126	0,0615	23,2
1,00	0,222	0,107	24

Lors du titrage de ce composé, au-delà de 2 cm³ de potasse, les abaissements sont très difficiles à mesurer et la température se fixe mal : il est probable que le produit commence à se décomposer dès que l'alcalinité augmente.

Acétoxime : $HO{-}N{=}C{=}(CH_3)_2$:

$K = 1{,}5.10^{-13}$
$pK = 12{,}83$

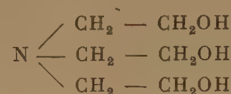
x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_w
0	0	0	—
0,250	0,030	0,0147	18,4
0,375	0,061	0,0300	14,5
0,500	0,095	0,0464	13,2
0,750	0,164	0,0800	14,6
1,00	0,280	0,136	13,2

Propylèneglycol-1,2 : $CH_2OH - CHOH - CH_3$

$K = 0{,}50.10^{-14}$
$pK = 14{,}30$

0,250	0,166	0,081	0,54
0,375	0,261	0,126	0,42
0,500	0,330	0,161	0,56
0,750	0,501	0,244	0,52
1,00	0,686	0,336	0,42

Triéthanolamine :

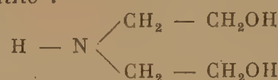


Ce corps présentait dans le sulfate de sodium un abaissement moléculaire beaucoup trop faible = 13,5. L'abaissement est ici normal et égal à 17.

$K = 0{,}7.10^{-14}$
$pK = 14{,}15$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_w
0,250	0,155	0,0755	0,81
0,375	0,237	0,115	0,77
0,500	0,320	0,156	0,68
0,750	0,495	0,241	0,57
1,00	0,650	0,316	0,60

Diéthanolamine :



$K = 0{,}2.10^{-14}$
$pK = 14{,}70$

0,250	0,186	0,091	0,191
0,500	0,362	0,177	0,238
0,750	0,545	0,266	0,202
1,00	0,730	0,355	0,196

Dans ce milieu, la *monoéthanolamine* et les *pyrocatéchols* cis et trans n'ont montré aucune acidité mesurable, bien qu'ils soient solubles et que l'abaissement moléculaire soit correct. Ces corps présentent donc une acidité *inférieure à* 10^{-15}, ce qui montre notamment que deux groupements *hydroxyle* secondaires en β ne suffisent pas pour rendre l'acidité mesurable par cryoscopie.

Pour le butanal, l'isobutanal et le propanal, l'abaissement mesuré diminue au cours du titrage, au lieu d'augmenter. En présence de potasse, ces composés se polymérisent rapidement par aldolisation et l'on ne peut pas étudier leurs constantes d'ionisation.

Critique des mesures cryoscopiques. — La meilleure précision a été obtenue au point de transition du sulfate de sodium, parce que la technique opératoire y est plus facile et que, d'autre part, le milieu présente une force ionique plus élevée. Dans tous les calculs, nous avons pu remplacer les activités par les concentrations, car cette force ionique ne varie pratiquement pas au cours du titrage : mais la concentration du sulfate de sodium (3,5 M) est plus forte que celle du nitrate de potassium (1 M), et dans ce premier cas, l'ion (SO_4^{--}) intervient avec le facteur 4 dans la valeur de la force ionique.

Les différentes valeurs calculées pour les constantes K en chaque point du titrage sont très proches dans le cas du sulfate, un peu moins pour le nitrate de potassium.

Les constantes d'ionisation ainsi déterminées sont des constantes apparentes, correspondant à la force ionique et à la température de la mesure, alors que les constantes thermodynamiques vraies correspondraient à une force ionique nulle (toute extrapolation est évidemment impossible lorsque l'on utilise la méthode cryoscopique dans les mélanges salins).

Les constantes apparentes sont cependant strictement comparables entre elles, dans le même milieu. De plus, un certain nombre de raisons nous permettent de penser qu'elles sont du même ordre de grandeur que les constantes vraies.

1. Les constantes mesurées pour les bases faibles dans l'eutectique *nitrate de potassium-eau* sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans le nitrobenzène (2e partie).

2. Nous avons étudié quelques composés dans les deux milieux salins utilisés, pour comparer les deux valeurs obtenues.

Glycol (nitrate de potassium-eau).

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_w
0	0,710	0	0	
0,25	0,860	0,155	0,075	0,83
0,50	1,010	0,310	0,151	0,75
0,75	1,170	0,477	0,232	0,70
1,00	1,320	0,636	0,310	0,69

soit une moyenne de $0{,}75.10^{-14}$ au lieu de $0{,}66.10^{-14}$ dans le sulfate de sodium. Ces deux valeurs sont très proches l'une de l'autre.

3. Les valeurs obtenues pour les sucres sont voisines de celles que MICHAELIS (32) a déterminées par électrométrie, tout au moins quand ces dernières représentent la première acidité, et non l'acidité globale.

4. Nous avons effectué des mesures potentiométriques sur quelques-uns des composés étudiés à l'aide d'une électrode à hydrogène, en présence de quantités différentes de sulfate de sodium, et nous avons constaté que le potentiel baissait jusqu'à un minimum atteint pour une concentration de 0,8 M en sulfate, et remontait ensuite. Lorsque la concentration est de 3,5 M (saturation), le potentiel ne diffère que de 13 à 15 millivolts, de celui obtenu en l'absence de sulfate de sodium. La différence entre le pK vrai et le pK apparent est donc de 0,25 au maximum, mais cet écart est constant pour tous les composés étudiés.

La cryoscopie dans les mélanges salins, lorsqu'elle est applicable, fournit donc une méthode très commode pour la détermination de constantes d'ionisation comprises entre 10^{-12} et 10^{-15}.

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DE QUELQUES BASES FAIBLES

Les méthodes cryoscopiques précédentes permettent de mesurer avec précision des acidités ou des basicités du même ordre de grandeur que celles de l'eau. Pour des acides ou des bases plus faibles, dont les constantes d'ionisation sont inférieures à 10^{-15}, il faut employer des solvants moins acides ou moins basiques.

L'étude des bases faibles a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux dans de tels solvants (acide acétique, acide formique, acide sulfurique) par électrométrie ou spectroscopie, et nous avons voulu travailler plus spécialement dans un solvant pra-

tiquement inerte, pour essayer de tracer les courbes de titrage de composés trop peu basiques pour avoir été étudiés dans l'acide acétique. (Dans ce solvant, la limite est reculée par rapport à l'eau puisque l'on peut y titrer des bases dont le pK atteint — 1, mais il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation de sels d'oxonium.) Dans ce but, nous avons également effectué des titrages en solution dans l'acide dichloracétique, qui est beaucoup plus fort que l'acide acétique.

A. Solvant : nitrobenzène.

La Mer et Down (44) avaient déjà montré que de véritables courbes de titrage étaient obtenues dans le benzène qui ne possède pas d'ionisation propre et où le proton $[H^+]$ ne peut être solvaté : mais la très faible constante diélectrique du benzène (D = 2,28) et les difficultés techniques (non réversibilité des neutralisations) ne leur avaient pas permis d'effectuer des mesures de constantes d'ionisation.

Nous avons choisi le nitrobenzène, à cause de sa basicité extrêmement faible ($k = 10^{-5}$) et de sa constante diélectrique élevée pour un tel solvant (D × 36,1) [Schaal, Rumpf (43)]. Sa densité et sa viscosité sont voisines de celles de l'eau ($d_{25°} \times 1{,}198$ et $\eta_{25°} \times 0{,}1811$). Ce solvant dissout de nombreux sels, dont Walden P. et Birr (45) ont étudié la conductibilité.

La purification du nitrobenzène est effectuée à partir du produit commercial, par la méthode suivante, qui a donné de bons résultats.

Après une première distillation sous pression réduite, on laisse séjourner le liquide jaune clair sur de l'anhydride phosphorique pendant 24 heures, afin d'éliminer toute trace d'eau. On distille une deuxième fois dans un appareil entièrement rodé, à l'abri de l'air ($E_{10} = 85°4$).

Agent de titrage. — L'eau étant un corps relativement basique limite la force des acides forts, par suite de la réaction :



$$ClO_4H + n\ H_2O \rightarrow H^+\ (H_2O)_n + ClO_4^-$$

Tous les acides forts (ClO_4H, BrH, SO_4H_2, etc.) libèrent en solution aqueuse le proton solvaté, et ne se distinguent par aucune différence d'acidité. Dans des solvants non aqueux, comme l'acide acétique, on peut déjà classer ces acides minéraux, selon leurs forces relatives. Dans le nitrobenzène, qui est plus faiblement basique que l'acide acétique, les différences d'acidité sont encore plus nettes, et l'on peut pour des solutions de même concentration, caractériser chacun d'entre eux par son potentiel d'acidité : l'acide perchlorique donne ainsi un potentiel plus élevé de 200 mV que l'acide chlorhydrique. Aussi, avons-nous effectué tous les titrages à l'aide d'une solution d'acide perchlorique anhydre dans le nitrobenzène.

En raison des graves dangers que présentent la préparation de l'acide perchlorique pur et sa dilution sous cet état par un solvant organique, nous avons opéré par une méthode indirecte :

On dissout du perchlorate d'argent anhydre dans du nitrobenzène, et l'on fait barboter un courant de gaz chlorhydrique soigneusement desséché. Le chlorure d'argent insoluble précipite. On filtre sur verre fritté et l'on soumet la solution à un vide poussé, en envoyant de l'air desséché avec soin, par un capillaire de façon à éliminer les dernières traces de gaz chlorhydrique dissous (les solutions d'acide chlorhydrique dans le nitrobenzène sont très instables et baissent de titre très rapidement). On arrive ainsi à préparer une solution 0,75 N d'acide perchlorique, qui se conserve pendant une semaine, et brunit ensuite un peu.

Electrodes indicatrices d'ions hydrogène. — On ne peut utiliser dans le nitrobenzène ni l'électrode d'hydrogène, ni l'électrode en verre. Par contre, Wolf (46) a montré que l'électrode à quinhydrone fonctionne correctement et indique les potentiels d'acidité comme dans l'eau.

Mais dans le nitrobenzène, contrairement à ce qui se passe dans l'eau, l'état de surface du platine influe sur l'établissement du potentiel d'électrode, ce qui oblige à prendre des précautions pour obtenir des valeurs reproductibles. Le procédé suivant nous a donné les meilleurs résultats.

On flambe les électrodes et on les lave soigneusement. On les platine ensuite légèrement, dans du chlorure de platine, sous 2 à 3 mA, pendant une minute. On les sèche à l'air, puis on les laisse séjourner dans du nitrobenzène. Après usage, elles doivent être rincées, et conservées dans du solvant pur. La forme des électrodes a également une influence sur l'établissement du potentiel : les plaques de platine de 2 × 1 × 0,01 cm ont donné satisfaction, alors que les fils utilisables en solution aqueuse ne donnent pas de potentiels fixes. Tous les autres traitements ont conduit à des échecs (action du mélange sulfochromique, polissage mécanique, etc.).

La solution est saturée par de la quinhydrone, puis agitée mécaniquement ; les potentiels se stabilisent alors assez rapidement et la mesure peut être

effectuée environ 15 minutes après. Pour être sûr de la valeur donnée, nous avons toujours effectué les titrages en présence de deux électrodes de platine trempant dans la même solution, et n'avons tenu compte des valeurs observées que si elles étaient stables au moins 15 minutes, et si la différence entre les potentiels donnés par les deux électrodes était inférieure à 5 mV (précision-limite que l'on peut attendre de l'électrode à quinhydrone dans ce solvant). Cette différence est d'autant plus forte que l'acidité est plus forte, comme si la quinhydrone entrait en réaction elle-même.

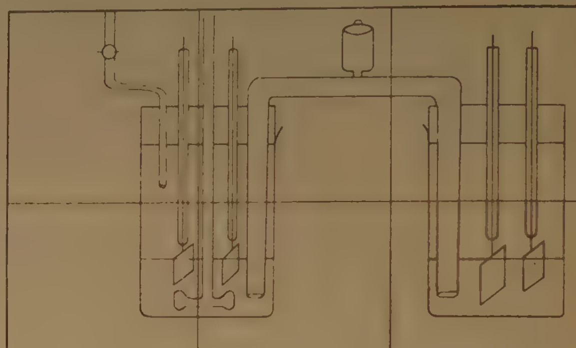
Electrode de référence. — Le nitrobenzène n'étant pas miscible à l'eau, ne permet pas de réaliser un pont conducteur pour relier le vase de titrage à une électrode au calomel. Nous avons utilisé une deuxième électrode à quinhydrone, plongée dans un mélange-tampon (acide acétique anhydre + acétate de pipéridine), donc *présentant un potentiel* fixe. Les deux cellules étaient reliées par un siphon rempli d'une solution de perchlorate de pipéridine dans du nitrobenzène, afin de rendre celui-ci conducteur (le perchlorate de lithium n'est pas assez soluble à froid dans ce solvant).

La solution-tampon est préparée par mélange d'acide acétique anhydre et de pipéridine, en solution dans le nitrobenzène. Elle ne montre aucun signe d'altération après plusieurs mois de conservation. Comme elle constitue la base de toutes les mesures de potentiel d'acidité, il importe que sa préparation soit toujours effectuée de manière que la proportion $\frac{\text{acide acétique}}{\text{pipéridine}}$ soit rigoureusement la même.

Tous les titrages ont été effectués avec une même solution-tampon de réserve, que l'on diluait au moment de l'emploi.

La préparation du perchlorate de pipéridine anhydre est dangereuse, car il déflagre brutalement à 150°, mais on peut le fondre vers 100° et le recristalliser dans le nitrobenzène.

Appareillage. — Les différences de potentiel ont été mesurées sur un potentio-pHmètre électronique Radiometer. Les titrages ont été effectués dans un vase permettant de travailler à l'abri de l'air (voir figure). Les deux extrémités du siphon étaient fermées par deux plaques de verre frittés n° 4, de diamètre 0,5 cm, afin de réduire la diffusion et d'obtenir des potentiels de jonction aussi reproductibles que possible.



Résultats. — Tous les titrages ont été effectués en solution 0,05 N, par de l'acide perchlorique 0,75 N, en présence de perchlorate de pipéridine 0,1 N pour augmenter la conductibilité.

Les résultats ont été exprimés en potentiel d'acidité, et le potentiel normal apparent a été calculé par la formule :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{x}{1 - x} \quad (x = \text{équivalent d'acide})$$

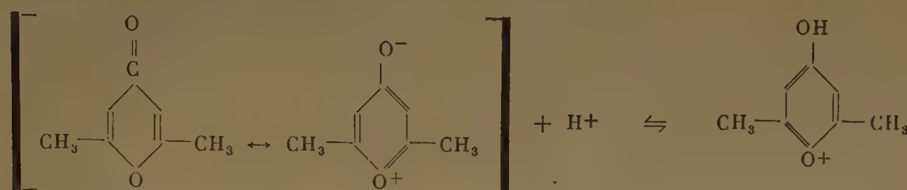
qui s'applique pour $0{,}1 < x < 0{,}9$.

Diméthylpyrone : $E_0 = 512$ mV.

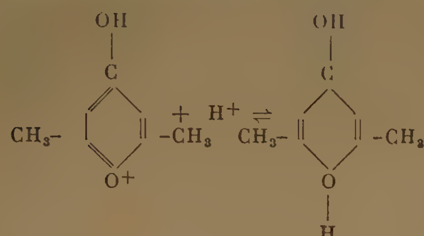
x	E_{mv}	E_0
0	342	—
0,19	476	511
0,37	505	518
0,58	521	513
0,78	541	506
1,00	638	—
1,17	695	
1,37	740	
1,57	771	
1,77	792	
1,97	816	
2,16	820	

Le point d'équivalence est nettement marqué, mais pour $x > 1$, le potentiel ne monte pas aussi vite que pour les autres composés étudiés, comme s'il existait une deuxième basicité, mais il n'y a cependant aucun accident de la courbe de titrage, et nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine cette basicité.

En effet, l'ion donné par la diméthylpyrone, suivant la réaction :

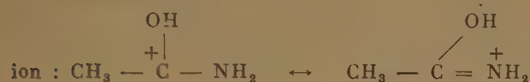


pourrait subir une deuxième ionisation :



dont le potentiel normal serait de 780 mV.

Acétamide : $E_0 = 561$ mV.

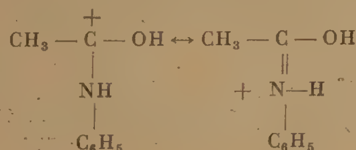


x	E_{mv}	E_0
0	200	—
0,20	535	560
0,40	548	562
0,60	577	563
0,80	595	560
1,00	680	—
1,20	735	—
1,40	820	

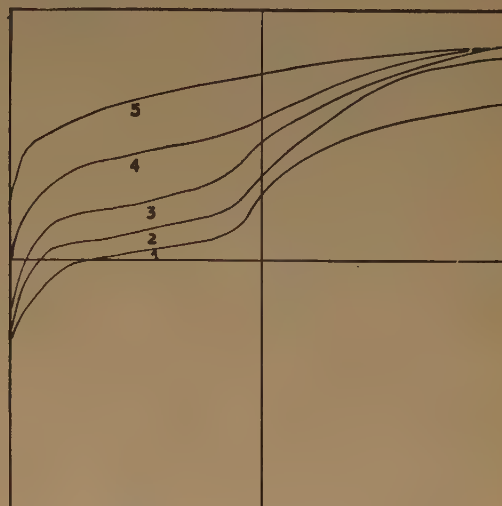
Acétanilide : $E_0 = 619$ mV.

x	E_{mv}	E_0
0	210	—
0,20	585	620
0,40	601	615
0,60	632	618
0,80	658	623
1,00	745	—
1,20	775	—
1,40	815	—

L'ion peut être représenté par les schémas de valence :

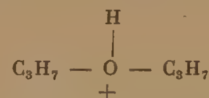


L'acétanilide est la base la plus faible pour laquelle on observe un point d'équivalence net, tous les composés moins basiques ne font qu'abaisser le potentiel de la solution d'acide perchlorique, utilisée pour le titrage.



1. — Diméthylpyrone.
2. — Acétamide.
3. — Acétanilide.
4. — Oxyde d'isopropyle.
5. — Acide perchlorique.

Oxyde d'isopropyle. — L'ion peut être représenté par le schéma :



$N_{cc\,ClO_4H}$	x	E	$E_{acide\ pur}$
0	0	435	—
0,50	0,23	680	—
1,00	0,45	720	0,820
1,50	0,68	745	0,850
2,00	0,91	775	0,875
2,50	1,14	800	0,890
3,00	1,35	850	0,900
4,00	1,80	875	0,910

Dans ce tableau, la troisième et la quatrième colonnes représentent les potentiels obtenus en présence d'oxyde d'isopropyle, et en l'absence de ce composé. Pour $x = 0,5$ (demi-neutralisation), les

potentiels diffèrent de 100 mV et cet éther se conduit comme une base très faible de potentiel normal 720 mV.

Oxyde d'éthyle et oxyde de n-*butyle.* — Dans les mêmes conditions, les potentiels normaux sont encore plus élevés 760 et 780 mV, mais les mesures sont difficiles à effectuer car l'électrode à quinhydrone fonctionne moins bien.

Méthanol, éthanol, carbazole, cyclohexanone. — Ces composés n'ont pas abaissé le potentiel d'une solution d'acide perchlorique : ils ne seraient pas assez basiques pour être étudiés par cette méthode.

Diphénylamine, triphénylamine, o-*bromaniline, tritolylamine.* — Ces amines forment avec le solvant nitré des composés d'association très colorés, et ne donnent pas de courbes de titrage ; nous avons dû renoncer à les étudier.

Urée. — Ce corps n'est pas assez soluble à froid dans le nitrobenzène, même pour donner une solution 0,05 N.

Echelle relative de basicité. — Comme il n'est pas possible de mesurer les constantes d'ionisation vraies dans le nitrobenzène, où l'électrode d'hydrogène ne fonctionnant pas, on ne peut mesurer l'activité de l'ion H^+, nous avons établi une *échelle relative de basicité*.

Le potentiel d'acidité est défini par la relation :

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{F} \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

avec ε = potentiel normal vrai pour une base, capable de donner un sel BH^+ suivant l'équation :



$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (1)$$

soit encore en faisant apparaître les concentrations :

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{F} \log \frac{(BH^+)}{(B)} \times \frac{f_{BH^+}}{f_B}$$

Dans le nitrobenzène, nous ne pouvons pas atteindre les activités, mais si nous opérons à même force ionique, et si $(BH^+) = (B)$, il vient :

$$E = E_0 = \varepsilon + \frac{RT}{F} \log \frac{f_{BH^+}}{f_B}$$

où E_0 représente le potentiel normal apparent, que nous avons mesuré pour différentes bases. Si l'on compare deux bases A et B dans les mêmes conditions, les potentiels normaux sont reliés par la relation :

$$E_{0_B} - E_{0_A} = \varepsilon_B - \varepsilon_A + \frac{RT}{F} \log \frac{f_{BH^+} \cdot f_A}{f_B \cdot f_{AH^+}}$$

Il est très probable que, pour des composés de même type, le rapport des coefficients d'activité est peu différent de 1, et que : $E_{0_B} - E_{0_A}$ représente la différence des potentiels normaux vrais, qui sont proportionnels aux pK de ces bases.

Leur basicité relative (différence de pK) est liée aux potentiels normaux apparents par la formule :

$$pK_B - pK_A = \frac{E_{0A} - E_{0B}}{58} \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

si les potentiels sont exprimés en millivolts.

En donnant à pK_B une valeur arbitraire, on peut dresser une échelle de basicité relative des autres bases. En fait, nous avons choisi la diméthylpyrone, comme corps de référence, et nous avons gardé dans le nitrobenzène la valeur obtenue dans l'eau (chap. I), soit :

$$pK = +\ 0{,}40$$

De cette façon, les valeurs données ci-dessous représentent des valeurs extrapolées de l'échelle des pH en solution aqueuse :

	E_0	pK
Acétamide	561	— 0,45
Acétanilide	619	— 1,45
Oxyde d'isopropyle	720	— 3,20
Oxyde d'éthyle	760	— 3,80
Oxyde de butyle	780	— 4,00
Diméthylpyrone (2°)	780	— 4,00

Les éthers-oxydes montrent une basicité beaucoup plus faible que ne l'indiquent les résultats obtenus par Gordy et Stanford [20] : (oxyde d'isopropyle = — 1,7 ; oxyde d'éthyle = — 0,272). Si ces dernières valeurs étaient exactes, l'éther serait mesurable dans l'eau par cryoscopie, ce qui n'est pas. Les basicités relatives des autres composés sont les mêmes dans le nitrobenzène que dans l'acide acétique [6] comme le montre le tableau suivant :

	pK		ΔpK (diméthylpyrone)	
	$C_6H_5NO_2$	CH_3CO_2H	$C_6H_5NO_2$	CH_3CO_2H
Acétamide	— 0,45	— 1,64	— 0,85	— 0,88
Acétanilide	— 1,45	— 2,59	— 1,85	— 1,83
Diméthylpyrone	— 0,40	— 0,76		

Influence de l'eau sur les titrages. — L'eau est peu soluble dans le nitrobenzène, mais suffisamment pour donner une solution 0,05 N (0,9 g H_2O pour 1.000 g $C_6H_5NO_2$), et agit très nettement sur le potentiel d'une solution d'acide perchlorique ; mais, cette action est beaucoup moins marquée qu'on pouvait le prévoir, d'après les propriétés basiques de ce sol-

vant. En effet, la courbe de titrage est très voisine de celle de l'éther isopropylique, et le potentiel normal est de 735 mV. La valeur du pK = — 3,40 est très proche de celle (— 3,43) déterminée dans l'acide formique [14] comme solvant.

Cette valeur est de beaucoup inférieure à celle que BRONSTEDT et WYNNE-JONES [4] ont calculée (pK = — 1,8), en supposant que l'activité de l'eau dans une solution aqueuse diluée est égale à la concentration totale (55 M), et que l'ion H^+ est entièrement solvaté sous forme d'ions H_3O^+. Ce calcul néglige toute association moléculaire, le fait que f_{H_2O} est probablement différent de l'unité pour une concentration aussi forte, et que le proton existe vraisemblablement sous des formes de solvatation telles que $[H(H_2O)n]^+$.

Par contre, la valeur expérimentale de LEMAIRE et LUCAS [11] est plus proche (pK = — 2,3) de cette valeur calculée, alors que leurs résultats (acétamide, acétanilide, urée) concordent avec les nôtres.

Par analogie, le fait que le méthanol et l'éthanol n'ont montré aucune acidité mesurable dans le nitrobenzène, indique également que les propriétés d'un corps peuvent être très différentes s'il est utilisé comme solvant, ou comme base très dilué dans un autre solvant.

Conclusion. — Le nitrobenzène permet le titrage de bases plus faibles que l'acide acétique : l'acétanilide donne encore un point d'équivalence nettement marqué, mais les difficultés techniques limitent l'emploi de ce solvant pour les mesures de constantes d'ionisation : en particulier, le fait que l'électrode indicatrice d'ions hydrogène fonctionne mal à partir de 750 mV vers les hautes acidités limite à — 3,5 environ les pK que l'on peut évaluer dans ce solvant.

La précision est moins grande que pour la cryoscopie, car les potentiels ne sont définis qu'à quelques millivolts. Dans les meilleurs cas, l'erreur est de ± 0,1 unité pK et augmente vers les hautes acidités.

B. Solvant : acide dichloracétique.

L'acide dichloracétique est un acide plus fort que l'acide acétique (K = 5.10^{-2}) et, bien que sa constante de bascité soit inconnue, on connaît un perchlorate d'acide dichloracétique ($CHCl_2COOH_2^+$) [12]. Nous avons étudié les possibilités de la méthode potentiométrique de titrage dans ce solvant.

Partie expérimentale.

a) *Préparation du solvant.* — L'acide dichloracétique est un liquide lourd (*d* = 1,57) que l'on obtient pur à 99,8 % par distillation fractionnée, sous vide (E_{20} = 105°). Lorsque ce travail a été abordé, l'acide dichloracétique n'était pas commercial, et nous avons dû le préparer à partir du chloral hydraté par la méthode de DELÉPINE [48], que nous avons sensiblement améliorée en opérant en solution beaucoup plus concentrée : de cette manière, à la fin de la réaction, le mélange se sépare en deux couches, que l'on décante ; la partie aqueuse seule est extraite à l'éther, dont les quantités sont ainsi plus réduites.

La forte densité de l'acide n'est pas économique, et nous avons dû en préparer 6 à 7 kilos pour l'étude suivante.

b) *Agent de titrage : acide perchlorique.* — Ici, le problème de la préparation de l'acide perchlorique anhydre est plus facile à résoudre que dans le nitrobenzène. En effet, nous avons pu préparer de l'anhydride dichloracétique $CHCl_2 — CO — O — CO — CHCl_2$. La seule méthode qui nous ait donné satisfaction est l'action du chlorure de thionyle sur l'acide lui-même, suivant la réaction :



$$2\,CHCl_2 — COOH + SOCl_2 \rightleftharpoons (CHCl_2 — CO)_2O + SO_2 + 2\,HCl$$

Néanmoins, il reste toujours un peu d'acide, et la séparation est difficile, car les températures d'ébullition ne diffère que d'une dizaine de degrés environ. Toutes les opérations doivent être effectuées dans un matériel rodé, ces produits, surtout l'anhydride, étant extrêmement corrosifs.

On mélange l'acide perchlorique hydraté pur à 70 % avec de l'acide dichloracétique et l'on ajoute en refroidissant la quantité d'anhydride nécessaire pour détruire l'eau présente. La réaction est fortement exothermique, ce qui permet d'en repérer la fin par une méthode thermométrique dans un vase DEWAR. La solution acide se conserve environ une quinzaine de jours et noircit ensuite.

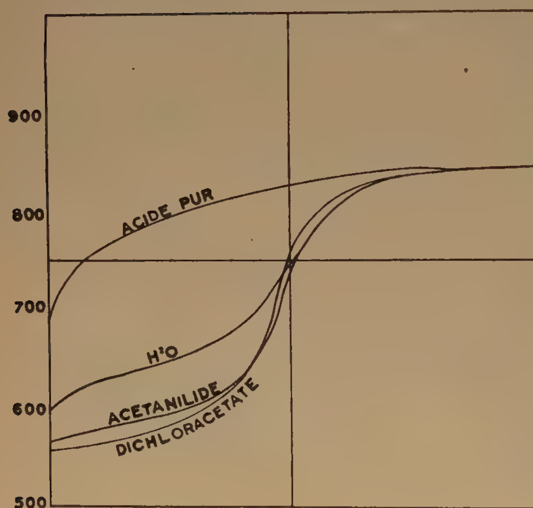
c) *Electrodes.* — L'électrode de référence est constituée par une électrode au calomel reliée au solvant organique par l'intermédiaire d'un siphon contenant du chlorure de lithium, technique rendue possible par la miscibilité de l'acide dichloracétique avec l'eau.

L'électrode indicatrice d'ions hydrogène est constituée par une lame de platine plongeant dans une solution saturée en chloranile et hydrochloranile : les potentiels sont plus stables que dans le nitrobenzène et plus reproductibles, bien que cette reproductibilité ne soit pas parfaite dans les régions de haute acidité. La chaîne ainsi constituée peut se représenter comme suit :

	$C_6Cl_4O_2$ + $C_6Cl_4(OH)_2$ saturée	siphon	
Pt	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COOH$	Electrode
	ClO_4Li (0,5 N)	ClO_4Li (0,5 N)	au calomel

d) *Titrages.* — Pour titrer potentiométriquement la solution d'acide perchlorique, on peut employer le dichloracétate de sodium, qui est la base la plus forte qui puisse exister dans ce solvant : les potentiels obtenus sont représentés dans le tableau ci-contre. Le point d'équivalence est très marqué et le dosage de la solution acide est très précis.

n_{cc}	E
0	555
0,2	565
0,4	580
0,6	600
0,8	645
0,9	750
1,0	795
1,2	825
1,3	835
1,5	845



L'urée, l'acétanilide, la diphénylamine, la tritolylamine ont donné la même courbe et le même point d'équivalence. Toutes ces substances se conduisent comme des bases fortes dans l'acide dichloracétique ; elles peuvent y être titrées avec précision.

Remarque : Influence de la dilution. — Dans l'eau, une base forte présente une variation de pH avec la dilution égale à l'unité pour une dilution de 10 ; soit 58 mV ; ici, même pour l'ion « dichloracétate », la varation est beaucoup plus faible :

C	1 N	0,1 N	0,03 N	0,01 N
E	534	565	580	595
— log C	0	1	1,53	2

Cette variation est linéaire en fonction du logarithme de la concentration, mais sa valeur n'est que de 30 mV pour une dilution de 10. (Dans l'eau, seules les bases faibles présentent une telle variation de pH avec la dilution).

Titrage de l'eau. — L'eau se conduit comme une base faible, et donne une courbe de titrage dans l'acide dichloracétique (voir figure).

e) *Limitation de l'échelle d'acidité.* — La différence maximum observée entre le potentiel donné par une solution d'acide perchlorique pur et la solution de la base la plus forte dans ce solvant (ion dichloracétate est relativement restreint : 275 mV, ce qui indique un produit d'auto-protolyse assez faible : 10^{-5} environ

L'acide dichloracétique limite les propriétés acido-basiques plus que l'acide acétique ; et l'échelle d'acidité utilisable s'étendrait sur 5 unités environ en étant décalée vers les hautes acidités. Cet effet nivelant en fait un excellent solvant du point de vue analytique, pour les bases relativement faibles (dont le pK est de l'ordre de + 0,5 dans l'eau), car elles s'y conduisent comme l'ion dichloracétate. Par contre, l'écrasement de l'échelle d'acidité ne facilite pas la détermination des constantes d'ionisations plus faibles.

L'acide dichloracétique permet cependant de mettre en évidence d'une manière fort démonstrative la fonction basique de l'eau, de même que celle d'autres composés (éther, phénol), que PRYTZ ([19]) a étudiés d'une manière analogue, en employant comme agent de titrage une solution sulfurique (*).

(*) La bibliographie paraîtra dans un prochain mémoire.

CONTRIBUTION A LA MISE AU POINT DE L'ANALYSE IMMUNOCHIMIQUE PAR DIFFUSION

par Jean SALVINIEN
Faculté des Sciences de Montpellier. Institut de Chimie

Manuscrit reçu le 13-3-55

SOMMAIRE

L'analyse immunochimique par diffusion est une méthode récente qui permet l'étude très fine des mélanges protéidiques. Ses principales techniques se prêtent à l'introduction de données quantitatives intéressantes.

Introduction.

L'analyse immunochimique par diffusion est une méthode récente qui remonte au travail fondamental d'Oudin (1). Elle comporte plusieurs techniques qui font toujours intervenir les diffusions, avec précipitations, de plusieurs réactifs dans un gel. J'ai particulièrement étudié ces dernières questions en chimie minérale. C'est pourquoi j'ai voulu mettre à la disposition des immunochimistes un certain nombre de données quantitatives qui peuvent leur être utiles, ne serait-ce que pour familiariser certains d'entre eux avec les phénomènes de diffusion qui servent de base à leur méthode. M. Grabar de l'Institut Pasteur et Mme Kaminski m'ont grandement facilité cette tâche. D'ailleurs, l'étude des phénomènes périodiques en immunochimie a été faite en collaboration avec Mme Kaminski.

Je tiens à préciser que nous ne travaillons pas dans un domaine où les formules théoriques se vérifient avec une grande précision car elles sont établies en supposant des conditions aux limites qui ne peuvent pas être rigoureusement respectées par les immunochimistes. Ces formules restent cependant assez proches des faits pour servir de guides dans l'analyse qualitative et permettre des déterminations quantitatives convenables, en particulier celles des coefficients de diffusion.

Principe de la méthode.

Dans un article paru au *Journal de Chimie-Physique*, Grabar (2) situe la méthode dans son cadre normal et en donne le principe que je rappelerai brièvement.

Si l'on introduit un antigène par voie parentale dans un organisme animal, celui-ci élabore un anticorps que l'on recueille dans le sérum sanguin.

L'anticorps réagit d'une façon *étroitement spécifique* avec l'antigène qui a provoqué sa formation (antigène homologue). Il peut donc jouer, vis-à-vis de lui, le rôle d'un réactif extrêmement sensible et sélectif.

In vitro, cette action spécifique se manifeste très souvent par l'apparition d'un précipité résultant de la formation d'un complexe antigène-anticorps. Il ne s'agit pas d'un phénomène stoechiométrique. La composition du précipité varie avec la proportion des réactifs mis en présence. Ce fait marque une différence importante entre les réactions immunochimiques et les réactions de la chimie courante.

A une quantité fixe d'anticorps, ajoutons des quantités croissantes x_a d'antigènes. Il est possible, après chaque adjonction, de mesurer la masse y_p de précipité obtenu. On peut alors construire la courbe représentant les variations de y_p avec celles de x_a.

Le précipité est toujours soluble dans un excès d'antigène. S'il est insoluble dans un excès d'anticorps, la courbe a l'aspect général indiqué par la figure 1 *a*. Sa partie ascendante OM correspond à la zone d'excès d'anticorps, sa partie descendante MA à la zone d'excès d'antigène ou zone d'inhibition antigénique.

Le maximum M est le *point d'équivalence*. En ce point, le liquide séparé du précipité ne donne plus de réaction, ni par adjonction d'antigène, ni par adjonction d'anticorps. Cette propriété est d'ailleurs commune au point M et aux points qui l'entourent immédiatement. L'ensemble de ces points forme la *zone d'équivalence* qui paraît d'autant plus étroite que l'antigène utilisé est plus pur.

Si le précipité est, en outre, soluble dans un excès d'anticorps, la courbe prend la forme indiquée par la figure 1 *b*. Il existe alors deux zones d'inhibition. Mais le point et la zone d'équivalence subsistent et

conservent leurs propriétés essentielles. On peut résumer ainsi celles du point d'équivalence :

1. en ce point, la masse de précipité est maximum et renferme pratiquement tout l'antigène et tout l'anticorps mis en présence ;

2. le rapport de la masse de l'antigène à celle de l'anticorps est alors bien déterminé et peut être connu avec d'autant plus de précision que le maximum de la courbe est plus net. Son analogie avec un rapport stoechiométrique est assez frappante.

Plusieurs procédés d'analyse sont basés sur la précipitation spécifique d'un antigène par un anticorps homologue. Nous ne parlerons ici que de la méthode utilisant la diffusion des deux réactifs dans un gel (pratiquement, dans un gel de gélose). C'est la méthode d'analyse immunochimique par diffusion.

Fig. 1.

En se rencontrant, l'antigène et l'anticorps forment des lignes de précipité dont l'étude attentive fournit des renseignements précieux sur la constitution des corps étudiés. La méthode permet de dénombrer les constituants d'un mélange complexe d'antigènes, de vérifier la pureté d'un protéide, d'identifier un protéide dans une préparation, etc... Par sa sensibilité et sa douceur, elle convient particulièrement à l'analyse des mélanges protéidiques dont on connaît la complexité et la fragilité.

Je passerai en revue les principales techniques employées par les immunochimistes en introduisant, autant que possible, des données quantitatives relatives à la diffusion.

Technique d'Oudin, dite de diffusion simple.

Cette technique, la première en date, dérive directement de celle qui permet la mesure des coefficients de diffusion dans un gel par la méthode de l'indicateur et qui fut particulièrement étudiée par Adair.

Dans un tube étroit, on fait gélifier un gel de gélose renfermant l'anticorps R_i qui sert de *réactif interne.* Sur la colonne cylindrique ainsi obtenue, on verse la solution S de l'antigène R_e jouant le rôle de *réactif externe.* La concentration C'_0 de l'anticorps dans le gel est faible devant la concentration C_0 de l'antigène dans la solution, de sorte que ce dernier pénètre dans le domaine de l'anticorps. Supposons que l'antigène soit un corps pur. Son avance se manifeste par celle d'un front de précipité souvent très net. Comme le précipité est soluble dans un excès d'antigène, la courbe donnant les opacités O_p au temps t, en fonction des abscisses x prises à partir de la surface de départ, présente la forme indiquée par la figure 2. D'après ce que nous savons sur la zone d'équivalence, il est logique de penser que le maximum frontal d'opacité correspond très sensiblement au point d'équivalence, donc à une composition donnée du précipité. C'est là une remarque capitale pour la suite des raisonnements quantitatifs. Elle justifie l'extension, à la nouvelle technique, de plusieurs résultats relatifs à la progression du front de précipitation. Par exemple, nous pouvons prévoir que l'abscisse x de ce front doit être sensiblement proportionnelle à la racine carrée du temps de diffusion :

$$x = k\sqrt{t} \qquad (1)$$

La détermination expérimentale de k permet, connaissant les concentrations C_0 et C'_0, de calculer le coefficient de diffusion D de l'antigène dans la gélose.

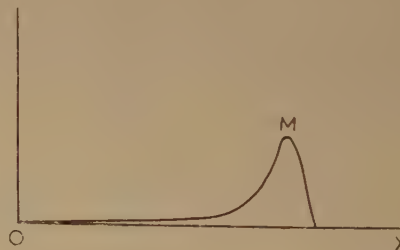


Fig. 2.

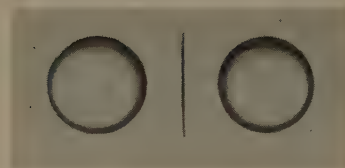
Supposons maintenant que l'antigène soit constitué par un mélange de protides. En général, à chacun de ces derniers correspond, dans l'antisérum, un anticorps homologue qui le précipite spécifiquement sans agir sur les autres protides du mélange antigénique. On observe alors la formation de plusieurs fronts d'opacité maximum. Chacun d'eux progresse indépendamment des autres, suivant une loi du type (1), avec sa constante k particulière. En principe, on devrait donc observer autant de zones qu'il



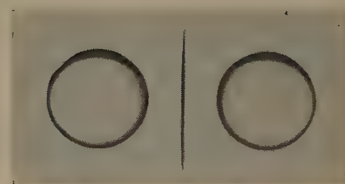
Photo 1.



a



b



c

Photo 2.



Photo 3.

existe de constituants dans le mélange antigénique. Mais il peut arriver que certains fronts ne se forment pas ou ne soient pas décelables, de sorte qu'OUDIN a énoncé la règle suivante : « Le nombre de constituants antigéniques est au moins égal au nombre de zones observées ».

Cette règle permet un dénombrement *minimum* des constituants actifs qui forment l'antigène.

Je n'ai fait, jusqu'ici, que résumer brièvement le travail très détaillé de l'auteur (1). Une étude théorique complémentaire de sa technique a été faite par BECKER (3), MUÑOZ, LAPRESLE et LE BEAU, ainsi que par RUBINSTEIN (4).

Pour ma part, je me contenterai de rappeler quelques faits relatifs aux diffusions des réactifs R_e et R_i. Ces rappels ne sont pas inutiles si l'on en juge d'après certaines publications.

Supposons que R_e et R_i soient deux corps purs réagissant l'un sur l'autre pour former *instantanément* un précipité *insoluble*. Nous exprimerons leurs concentrations en *normalités*.

Dans la technique d'OUDIN, comme dans la méthode de l'indicateur ou la formation des anneaux de LIESEGANG par le procédé classique, une forte dissymétrie est imposée dans le rôle des deux réactifs par la condition $C'_0 \ll C_0$. Cette dissymétrie se retrouve dans les courbes qui représentent, à un instant donné, les concentrations C et C′ du R_e et du R_i en fonction de l'abscisse x (fig. 3). Sur le front F de précipitation, les concentrations C et C′ *sont nulles*. Les débits des deux réactifs à travers l'unité de surface de ce front *mobile* sont égaux et de sens

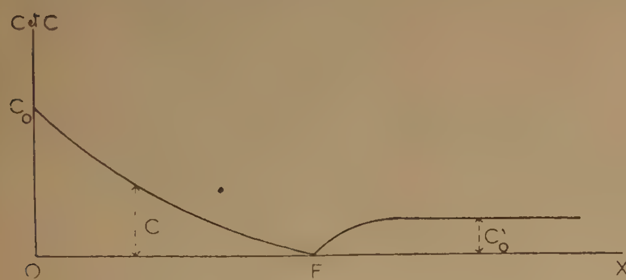


Fig. 3.

opposés. L'expérience montre que la densité du précipité qui se forme dans le gel varie peu avec l'abscisse x et est sensiblement égale à celle que l'on obtiendrait si le réactif interne ne subissait aucune diffusion. J'ai utilisé ce fait pour établir les équations approximatives des courbes $C = f(x)$ et $C' = \varphi(x)$ à l'instant t, dans le cas où la concentration C_0 de la solution du R_e est maintenue constante en tous ses points (5). Je me contente de rappeler l'équation du réactif externe :

$$C = C_0 - (C_0 + C'_0)\ \mathrm{erf}\ u \qquad (1)$$

Les concentrations sont exprimées en normalités. $\mathrm{erf}\ u$ désigne l'intégrale d'erreur, soit :

$$\mathrm{erf}\ u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2}\, du \qquad (2)$$

avec :

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (3)$$

D est le coefficient de diffusion du R_e.

Sur le front F, la concentration C est nulle, de sorte que :

$$\mathrm{erf}\ u = \frac{C_0}{C_0 + C'_0} \qquad (4)$$

$\mathrm{erf}\ u$, et par suite u, sont constantes sur le front de précipitation. D'après (3), le rapport $x/\sqrt{t}$ est lui-même constant. On retrouve la loi (1) du déplacement de F. La relation (4) m'a permis de mesurer des coefficients de diffusion avec une bonne précision.

Si l'on supprime toute agitation mécanique et tout mouvement thermique dans la colonne du R_e que l'on suppose longue, la fonction $C = f(x)$ devient :

$$C = \tfrac{1}{2}\,[C_0 - C'_0 - (C_0 + C'_0)\ \mathrm{erf}\ u] \qquad (5)$$

Sur le front F, $\mathrm{erf}\ u$ prend la valeur constante :

$$\mathrm{erf}\ u = \frac{C_0 - C'_0}{C_0 + C'_0} \qquad (6)$$

Le déplacement de F obéit encore à la loi $x = k\sqrt{t}$. Mais il est un peu moins rapide que dans le cas précédent, le coefficient k étant plus petit.

Les formules précédentes s'appliquent aux diffusions antigène-anticorps à condition de remplacer le rapport stoechiométrique de la chimie minérale par le rapport pseudo-stoechiométrique du point d'équivalence. Nous dirons qu'une solution d'anticorps et une solution d'antigène sont équinormales si, en les mélangeant volume à volume, on obtient le précipité correspondant au point d'équivalence.

La courbe $C' = \varphi(x)$ de la figure 3 met en évidence l'appauvrissement du réactif interne au voisinage immédiat de F. Cet appauvrissement est causé par la diffusion du R_i vers le front de précipitation. Il peut entraîner des perturbations *locales* dans la diffusion et la précipitation, lorsque les conditions de précipitation *totale* et *immédiate* ne sont pas respectées. En particulier, il apparaît comme une des conditions nécessaires à la formation d'un précipité périodique. Il décroît avec le coefficient de diffusion D′ du R_i. Or, les anticorps sont formés

par des globulines γ dont la masse moléculaire est de l'ordre de 160.000. Leur coefficient D' de diffusion, particulièrement faible, est presque toujours beaucoup plus petit que le coefficient D des antigènes étudiés. Leur appauvrissement au voisinage du front est donc relativement faible. Mais il existe nécessairement, et ses conséquences peuvent être importantes.

Technique de double difiusion d'Ouchterlony ([6]) **et techniques voisines.**

Dans ces techniques, on fait diffuser l'un vers l'autre l'antigène et l'anticorps, à travers un gel dépourvu de réactif. Du point de vue de la diffusion, la différence essentielle entre ces techniques et celle de Oudin vient de ce que la diffusion de l'anticorps est maintenant très importante. La dissymétrie dans le rôle des réactifs est en grande partie supprimée. Les courbes $C = f(x)$ et $C' = \varphi\ (x)$ à l'instant t, ont des formes analogues (fig. 4).

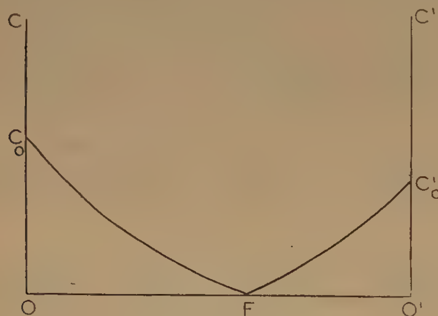


Fig. 4.

A priori, on peut espérer des analyses très fines grâce aux séparations moléculaires qui doivent se produire dans les réactifs, lors de leurs importantes diffusions à travers le gel vide. Mais les phénomènes deviennent plus compliqués, donc plus difficilement accessibles à l'étude quantitative.

Dans leurs analyses par double diffusion, certains expérimentateurs, comme Oakley ([7]), utilisent des tubes. Mais la majorité d'entre eux font diffuser leurs réactifs dans des lames de gélose coulées dans des boîtes de Pétri [Ouchterlony, Burtin ([8])] ou étalées sur une plaque de verre [Mme Kaminski ([9])]. Cette technique est plus souple. Son principal avantage réside dans le fait qu'il devient possible de faire diffuser plus de deux corps les uns vers les autres.

Dans la lame de gélose, aux trois sommets d'un triangle équilatéral, ménageons trois réservoirs circulaires égaux numérotés 1, 2 et 3. Dans 2 et 3 versons les solutions des antigènes simples R_2 et R_3. Nous supposerons d'abord que ces antigènes sont identiques, donc formés par le même corps pur. Dans 1, plaçons l'anticorps homologue R_1. Deux lignes de précipité en arcs de cercle se forment, l'un entre 1 et 2, l'autre entre 1 et 3. L'identité des précipités, et le fait que R_1 précipite totalement les réactifs R_2 et R_3, causent la jonction *sans discontinuité* des deux lignes de précipité. C'est le phénomène de *fusion* ou *coalescence* des raies qui s'observe aussi bien en chimie minérale qu'en immunochimie. Si les concentrations de R_2 et R_3 sont égales, la figure de diffusion est parfaitement symétrique (photo 1). Quand ces concentrations sont différentes, la symétrie disparaît, mais les deux lignes ont toujours tendance à se fusionner.

Supposons maintenant que R_2 et R_3 soient deux corps purs différents et que R_1 soit un mélange de deux réactifs ρ et ρ' dont l'un, ρ, précipite spécifiquement R_2 sans agir sur R_3 tandis que l'autre, ρ', précipite spécifiquement R_3 sans agir sur R_2. On dit alors que les systèmes R_1R_2 et R_1R_3 sont *complètement indépendants*. Dans ces conditions, les lignes de précipité se coupent franchement, sans avoir la moindre tendance à la coalescence.

Enfin, on observe des conditions intermédiaires où les systèmes R_1R_2 et R_1R_3 sont *partiellement indépendants*. C'est le cas des réactions croisées de l'immunochimie. Sans se fusionner complètement, les lignes sont plus ou moins arrêtées ou déformées au point de sécance. On pourra se reporter, pour plus de précisions, à l'article déjà cité de Grabar ([2]).

Soit un mélange antigénique inconnu R_2 et un mélange antigénique connu R_3. Si dans un montage du type précédent, une ligne du système R_1R_2 se fusionne complètement avec la ligne du système R_1R_3 donnée par le composant α, on a la quasi-certitude que α est commun aux mélanges R_2 et R_3. Si les raies en coalescence sont toutes les deux solubles sélectivement dans un excès de l'antigène α, on obtient une preuve supplémentaire de l'identité des deux complexes formés.

La méthode se prête donc particulièrement bien à l'*identification* des composants d'un mélange protidique.

Voici les données quantitatives que je suis en mesure de fournir actuellement aux adeptes de la méthode par double diffusion.

Dans la technique d'Oudin, essentiellement dynamique, le front F de précipitation se forme dès le

temps $t = 0$ et se déplace constamment avec une vitesse v inversement proportionnelle à l'abscisse x.

La méthode par double diffusion est beaucoup plus statique. Elle conduit souvent à des équilibres de diffusion qui se manifestent par l'*immobilisation* d'un ou de plusieurs fronts de précipitation.

Pour bien mettre en évidence l'évolution du phénomène et le rendre accessible au calcul, nous supposerons que les conditions aux limites suivantes sont réalisées :

Les solutions de deux réactifs purs R et R′ sont placées respectivement dans deux réservoirs G et G′ ménagés dans la lame de gel. Leurs concentrations C_0 et C'_0 sont maintenues constantes pendant la diffusion en tous les points des réservoirs et, en particulier, sur les surfaces de séparation gel-solution. En outre, les concentrations C_0 et C_0' exprimées en normalités ne diffèrent pas trop l'une de l'autre ($0{,}1 < C_0/C_0' < 10$).

R et R′ effectuent d'abord une diffusion libre dans le gel. Quand ils se rencontrent, des points de *première précipitation* apparaissent. Un front continu F de précipité se dessine. Il se déplace en se modifiant et laisse généralement derrière lui une plage de précipité. Son mouvement se ralentit et il s'immobilise sur une ligne F_p. Ensuite, il épaissit sur place. Si on laisse la diffusion se poursuivre assez longtemps, un double régime permanent tend à s'établir entre les réservoirs et la ligne F_p. Celle-ci correspond donc à la création possible d'un tel régime. C'est pourquoi nous appelerons F_p *front de régime permanent.*

Il est possible d'étudier la forme et la position du front de régime permanent, et celles du lieu des points de première précipitation.

A. Front de régime permanent.

Le front F partage le gel en un domaine δ qui renferme R à l'exclusion de R′ et un domaine δ' qui renferme R′ à l'exclusion de R. La concentration C de R dans δ diminue régulièrement depuis la valeur constante C_0 sur G, jusqu'à la valeur zéro sur F. De même, la concentration C′ de R′ décroît régulièrement depuis la valeur C_0' sur G′ jusqu'à la valeur zéro sur F (fig. 4). Lorsque F s'est immobilisé en F_p, les débits des deux réactifs à travers l'unité de surface *fixe* de ce front, sont égaux et opposés. Enfin, si nous supposons que le régime permanent est atteint, les laplaciennes des concentrations sont nulles en tous les points :

$$\Delta C = 0 \quad \text{et} \quad \Delta C' = 0 \qquad (7)$$

Ce problème mixte harmonique est analogue à celui qui se pose lorsque l'on étudie la fonction potentiel entre des conducteurs portés à des potentiels constants. Il en résulte qu'il peut toujours être résolu par *analogie rhéoélectrique.*

On peut le résoudre *directement* dans de nombreux cas simples. En collaboration avec MOREAU et GAUFRÈS, j'ai indiqué un procédé général de calcul dans un article de ce journal ([10]) auquel je reporte le lecteur. Je me contenterai de rappeler quelques résultats concernant des cas simples et souvent utilisés dans la pratique. Nous représenterons les figures de diffusion en projection sur un plan parallèle à la lame de gel.

a) *Diffusion plane.*

Les réactifs R et R′ partent de deux bases planes parallèles AB et A′B′ (fig. 5). Ce montage est pratiquement réalisé quand on provoque une diffusion double dans un tube (expériences d'OAKLEY), ou quand les réservoirs creusés dans la lame ont pour traces des rectangles très allongés et parallèles. Le front F_p est lui-même un plan PQ parallèle aux bases de départ. Sa position est telle que l'on ait :

$$\frac{D}{D'} = \frac{C_0'}{C_0} \frac{PA}{PA'} \qquad (8)$$

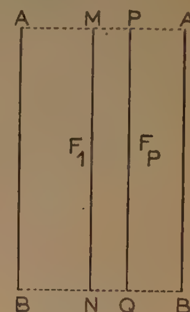


Fig. 5.

b) *Diffusion angulaire.*

Les bases de départ sont deux plans faisant entre eux un angle A′OA inférieur à 90° (fig. 6). C'est le cas correspondant au montage triangulaire de JENNINGS ([11]). Le front F_p de régime permanent est un plan OP passant par l'intersection des deux autres. Posons AOP $= \beta$ et POA′ $= \beta'$. La position de F_p est déterminée par la relation :

$$\frac{D}{D'} = \frac{C'_0}{C_0} \frac{\beta}{\beta'} \qquad (9)$$

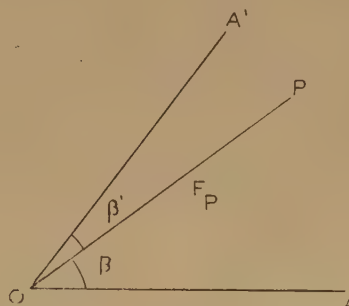


Fig. 6.

c) *Diffusion cylindrique.*

Les réservoirs sont deux cylindres égaux creusés normalement à la lame de gel. Leurs traces sont deux cercles O et O′ de rayon r. La distance de leurs centres est OO′ = 2l (fig. 7). Ils déterminent un faisceau dont les points limites sont I et I′. La trace de F_p est un arc de cercle appartenant au faisceau précédent. Elle coupe OO′ en un point Q tel que :

$$\frac{D}{D'} = -\frac{C'_0}{C_0} \frac{\log k - \log k_0}{\log k' - \log k_0} \qquad (10)$$

avec :

$$k = \frac{1}{k'} = \frac{1 - \sqrt{l^2 - r^2}}{r} \quad \text{et} \quad k^0 = \frac{QI}{QI'} \qquad (11)$$

Ce dispositif est très fréquemment utilisé.

On lui rattache directement les deux dispositifs suivants :

1. les traces des bases de départ sont respectivement un cercle et une droite. La trace de F_p est alors un arc de cercle appartenant au faisceau déterminé par le cercle de base et son symétrique par rapport à la droite.

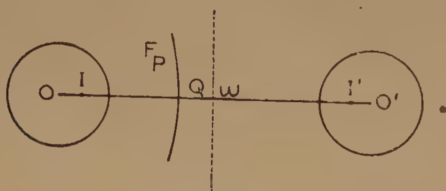


Fig. 7.

2. les traces des bases de départ sont une droite et une ellipse dont l'un des axes est normal à la droite. La trace de F_p est un arc d'ellipse.

B. Lieu des points de première précipitation.

En général, les points de première précipitation n'apparaissent pas en même temps. Cependant, dans le cas particulier où les bases de départ sont deux plans parallèles, ils apparaissent simultanément. Il existe alors un *front* F_1 *de première précipitation* que nous avons étudié en chimie minérale ([12]).

L'expérience montre que, si les bases de départ AB et A′B′ sont suffisamment rapprochées (AA′ = 1 cm), la position MN de F_1 ne dépend que fort peu du rapport C_0/C'_0 des concentrations à l'origine. Nous avons montré que cette fixité de la position de F_1 est la conséquence directe, dans le domaine de la diffusion, de la fixité du *produit de solubilité* du précipité. L'étude quantitative conduit à la relation approchée très simple :

$$\frac{D}{D'} = \frac{MA}{MA'} \qquad (12)$$

Dans le cas général, F_1 et F_p ne coïncident pas (fig. 5). Mais, si les concentrations C_0 et C'_0 sont égales, les formules (8) et (12) montrent que les deux fronts se confondent. Le front de précipitation F ne subit aucune translation au cours de la diffusion. Il épaissit sur place. Il forme alors une ligne nette et intense. C'est un cas très favorable à la mesure des coefficients de diffusion.

S'il s'agit d'une diffusion angulaire, les points de première précipitation s'alignent, en projection, sur une droite passant par O. Mais ils apparaissent les uns après les autres au bout d'un temps d'autant plus élevé qu'ils sont plus éloignés de O. Le front mobile F présente, en général, une courbure nette au voisinage de O. Mais, si les concentrations C_0 et C'_0 sont égales, le lieu des points de première précipitation se confond avec le front linéaire de régime permanent F_p. La seule évolution observable est l'allongement en ligne droite et l'épaississement de ce front.

Enfin, dans le cas de la diffusion cylindrique, si la condition $C_0 = C'_0$ est réalisée, les points de première précipitation se placent encore sur F_p dont l'arc s'allonge progressivement sans se déplacer ni se déformer (photo 2).

C. Applications pratiques à l'analyse immunochique.

Dans l'immense majorité de leurs expériences, les immunochimistes ne peuvent maintenir constantes, dans les réservoirs, les concentrations C_0 et C'_0. Les formules relatives à la position du front de régime permanent ne sont donc pas rigoureusement applicables.

En outre, nous devons être très prudents en ce qui concerne l'extension aux réactions antigènes-anticorps, de la notion de produit de solubilité. Il ne semble pas, en particulier, que la position du front F_1 de première précipitation, dans le cas de la diffusion plane, soit indépendant de C_0/C'_0.

Cependant, à condition que les concentrations C_0 et C'_0 soient appréciables et que les observations soient faites avant l'épuisement trop marqué des réactifs dans les réservoirs les formules (8), (9) et (10) restent approximativement applicables aux fronts F_p dont on constate nettement la fixité.

Si l'un de ces fronts s'immobilise *dès sa formation*, on a le droit d'en déduire :

1. que le rapport C_0/C'_0 des réactifs correspondants est voisin de celui qui caractérise le point d'équivalence, c'est-à-dire de l'unité ($C_0 = C'_0$) ;

2. que les formules (8), (9) et (10) s'appliquent au mieux, avec la condition simplificatrice $C_0 = C'_0$. Elles donnent alors une valeur convenable du rapport D/D′ des coefficients de diffusion de l'antigène et de l'anticorps.

Technique de Grabar et Williams (13).

Grabar et Williams combinent heureusement l'électrophorèse et la diffusion.

L'antigène R, placé dans un réservoir oblong G ménagé dans la lame de gélose, est soumis à un fractionnement électrophorétique préalable, sous l'influence d'un champ électrique $\vec{E}$ normal au grand axe de G. Une solution tampon assez diluée assure le passage du courant et la constance du pH. Les fractions antigéniques R_1, R_2, ... séparées s'échelonnent le long de l'axe $x'x$ parallèle au champ. Les molécules de chacune d'elles doivent souvent se répartir, dans leur domaine de gélose, suivant une distribution de Gauss.

Après l'électrophorèse, dont la durée est de l'ordre de 4 à 5 heures, on découpe dans la lame un réservoir rectangulaire G′ très allongé, parallèle à $x'x$, et dans lequel on place l'anticorps (fig. 8).

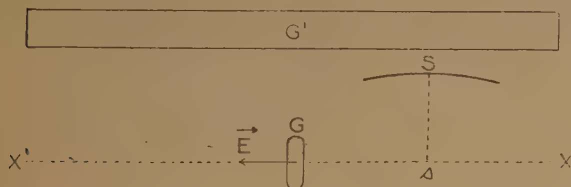


Fig. 8.

Une série de diffusions doubles se produit entre G′ et les différents domaines renfermant les fractions R_1, R_2, ... Chaque corps pur antigénique fournit, en principe, une ligne de précipité et une seule. Ces lignes affectent généralement la forme d'arcs elliptiques. Soit S le sommet de l'un de ces arcs. Abaissons la normale Ss sur $x'x$. Le point d'intersection s marque le centre du domaine occupé par la fraction antigénique correspondante.

La photo 3, prise au laboratoire de Grabar, montre la remarquable séparation des constituants d'un sérum sanguin normal. La trace du réservoir G se devine au-dessus de la lettre β_1 qui indique la position des globulines correspondantes.

Au pH de 8,2 imposé par le tampon, toutes les protéines du sérum ont une mobilité négative. Toutefois, ce pH est assez voisin du pH_i moyen des globulines γ qui est de l'ordre de 7,5. Ces globulines ont donc une mobilité très faible en valeur absolue et l'on remarque sur la photographie qu'elles ont été entraînées assez loin *dans le sens du champ* par le courant d'électro-endosmose. Sur l'extrême droite du cliché, une raie très fine révèle l'existence d'un constituant dont la mobilité est plus grande que celle de la sérum-albumine. Grabar [14] a désigné ce constituant par la lettre ρ.

Cette méthode, qui met en jeu deux fractionnements successifs basés sur des phénomènes différents, permet des analyses particulièrement fines. Comme le fait remarquer Grabar, on peut craindre cependant que l'action du champ électrique puisse scinder certains complexes particulièrement fragiles.

Causes d'erreurs.

Plusieurs expérimentateurs ont été surpris par la formation de raies inattendues, qui paraissent en surnombre. Je ne parlerai pas des interprétations purement immunochimiques de certaines de ces anomalies.

Par contre, j'insisterai sur le cas des précipitations périodiques, si fréquent en chimie minérale et que j'ai particulièrement étudié autrefois [15, 5].

Mme Kaminski ayant observé un nombre anormalement élevé de lignes dans une figure de diffusion obtenue avec un système « ovalbumine purifiée de poule - antisérum de lapin », nous avons recherché si, dans ce cas particulier, l'anomalie n'était pas due à une précipitation rythmique.

En jouant sur la concentration du gel en anticorps, nous avons reconnu un domaine favorable à la formation de strates fixes, régulières, de même intensité, dont le nombre ne paraissait limité que par le champ offert à la diffusion. Grâce aux précautions expérimentales, ces strates ne pouvaient être causées, ni par la multiplicité des systèmes antigène-anticorps, ni par des variations de température. On ne pouvait raisonnablement les attribuer qu'au phénomène périodique dont nous soupçonnions l'existence. Nous avons déjà précisé les conditions qui nous ont permis d'observer nettement ce phénomène de Liesegang en immunochimie [16].

Précisons tout de suite que les précipitations périodiques paraissent plus rares qu'en chimie minérale. Cependant, il est très important d'essayer de les reconnaître ou de les éviter.

Le phénomène de Liesegang est trop capricieux pour que nous nous hasardions à prévoir la nature des systèmes immunochimiques favorables à son apparition. Il est parfois sensible à des causes minimes telles que celles qui résultent de la présence de traces d'impuretés dans le gel.

Mais lorsqu'un système en expérience donne naissance à un précipité périodique, on peut obtenir des strates aussi bien par les montages de simple diffusion que par ceux de double diffusion.

Pour étudier le phénomène de Liesegang, on utilise généralement un montage de simple diffusion, car ses conditions aux limites, moyennant quelques précautions, sont simples et bien définies, et il permet d'obtenir un grand nombre de strates. Celles-ci se reconnaissent alors facilement aux caractères suivants :

1. on peut augmenter leur nombre à volonté en élargissant le champ de la diffusion du réactif externe ;

2. elles forment des séries fixes et caractéristiques. En effet :

a) tandis que le front de précipitation avance dans un tube suivant la loi approximative $x = K\sqrt{t}$, les strates sont immobiles. Quand elles sont dissoutes par un excès de réactif externe, elles disparaissent sur place, l'une après l'autre, à partir de l'origine de la diffusion ;

b) les strates d'une même figure de diffusion ont toutes le même aspect, la même structure, des intensités voisines. En outre, elles peuvent être englobées dans des formules mathématiques simples qui relient soit leurs abscisses, soit leurs temps successifs de formation ([5]). Elles forment bien une série au sens donné à ce terme en optique.

Il est plus dificile d'identifier le phénomène de Liesegang dans le cas d'une diffusion double, car les strates sont en nombre trop limité (parfois 2) pour permettre de reconnaître une série. En outre, leur immobilité n'est plus un caractère distinctif suffisant puisque l'on peut observer des fronts fixes correspondant à des régimes permanents de diffusion. Il reste heureusement la possibilité de faire varier à volonté le nombre *n* de strates en modifiant la distance des sources de réactifs et le rapport des concentrations à l'origine de l'antigène et de l'anticorps. Si de telles modifications n'agissent pas sur *n*, l'anomalie n'est pas due à une véritable précipitation périodique.

Grabar pense que l'anticorps de certains systèmes immunochimiques renferme peut-être une fraction R'_1 donnant avec l'antigène simple R un complexe *non précipitant* RR'_1 et une fraction R'_2 fournissant avec R le complexe *précipitant* RR'_2. RR_1' pourrait diffuser dans la zone d'anticorps et, en présence d'une concentration suffisante de ce dernier, donner lieu à une sorte de double décomposition avec précipitation :



$$RR'_1 + R'_2 \rightarrow RR'_2 + R'_1$$

Ainsi s'expliquerait la formation d'une nouvelle raie. L'hypothèse demande confirmation, mais elle est plausible du point de vue mécanisme.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Oudin. — *C.R.*, 1946, **222,** 115. Thèse Sorbonne 16 juin 1949.
(2) Grabar. — *J. de Chim. Phys.*, 1951, **48,** 646.
(3) Becker, Munoz, Lapresles et Le Beau. — *J. of Immunology*, 1951, **67,** 501.
(4) Rubinstein H. M. — *J. of Immunology*, 1954, **73,** 322)
(5) Salinien. — Thèse Sorbonne 17 novembre 1945. *J. de Chim. Phys.*, 1946, **43,** 340.
(6) Ouchterlony. — *Arkiv. Kemi. Mineral. Géol.*, vol. B **26,** 1949, 1.
(7) Oakley et Fulthorpe. — *J. Path. Bact.*, 1953, **65,** 49.
(8) Burtin. — *C. R. VIe Congrès intern. de Microbiologie*, Rome, 1953, 450.
(9) Mme Kaminski. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1954, **36,** 79.
(10) Salvinien, Moreau et Gaufres. — *J. de Chim. Phys.*, 1953, **50,** 1.
(11) Jennings. — *J. of Bactériology*, 1954, **67,** 565.
(12) Salvinien et Gaufres. — *C. R.*, 1954, **238,** 798.
(13) Grabar et Williams. — *Bioch. Biophys. Acta*, 1953, **10,** 193.
(14) Grabar. — *J. de Chim. Biol.*, 1954, **36,** 65.
(15) Taboury et Salvinien. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51,** 340.
(16) Salvinien et Mme Kaminski. — *C. R.*, 1955, **240,** 257 et *C. R.*, 1955, **240,** 377.

COMPARAISON CRITIQUE DES MÉTHODES CRYOMÉTRIQUES

par Y. DOUCET et M. BIZOUARD
Faculté des Sciences de Dijon

Manuscrit reçu le 29-3-55

SOMMAIRE

La théorie de la cryométrie exige et les mesures de précision nécessitent, la réalisation de l'équilibre adiabatique de la solution en présence d'une quantité importante de cristaux du solvant pur.

Mais on utilise souvent des méthodes cinétiques. Nous montrons que la prise de la température de congélation commençante est une méthode souvent plus mauvaise que celle de fusion finissante. Pour cette dernière, nous avons mesuré le sens et la grandeur des écarts systématiques inhérents à cette technique. Ils ne sont négligeables que pour des abaissements de température plus grands que le dixième de degré.

La méthode cryométrique « théoriquement irréprochable », suivant une expression de Raoult, est la méthode d'équilibre inaugurée par Ponsot en 1895 (1).

On sait qu'elle consiste à réaliser l'équilibre *adiabatique* de la phase-solution avec la phase-cristaux purs du solvant. La température d'équilibre est prise avec une précision qui n'est limitée que par la réalisation matérielle de cet équilibre (adiabatisme, agitation). La concentration est déterminée, par différents procédés physico-chimiques, sur un prélèvement effectué pendant la durée du palier de température. Cette analyse postérieure est supprimée par la méthode de précongélation de V. K. Le Mer (2) mais la méthode est aussi longue et nécessite encore un appareillage important.

Pour des mesures rapides, auxquelles on ne demande pas une haute précision, les méthodes cinétiques conviennent. La température et la concentration varient d'une façon continue. On mesure, soit le point de congélation commençante, soit celui de fusion finissante. Mais ces procédés entraînent des erreurs systématiques qu'il faut connaître. Dans ce but, nous avons effectué des essais comparatifs qui nous permettent de les chiffrer avec précision.

1. Méthode de Rüdorff.

Le tube-laboratoire contenant une solution de concentration connue est placé dans un réfrigérant dont la température est inférieure au point de congélation attendue. Lorsque la température de la solution est celle du réfrigérant, c'est-à-dire dans un état de surfusion de quelques dixièmes de degré, on y ajoute une parcelle du solvant pur cristallisé. La surfusion cesse aussitôt, la phase solide apparaît sous forme de paillettes qui se multiplient et que l'agitation maintient au sein du liquide malgré la différence de densité. En même temps, la température monte jusqu'à un point T_f où elle passe par un maximum. C'est ce maximum qui est la température de congélation commençante en première approximation (fig. 1).

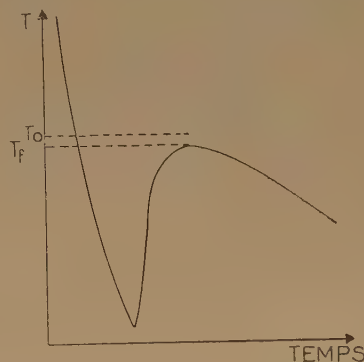


Fig. 1. — Le point de congélation commençante T_f est systématiquement au-dessous de la température vraie de congélation de la solution.

Cette méthode entraîne des erreurs systématiques, sur la concentration et sur la température. Raoult a cherché à les éliminer.

a) *Correction sur la concentration.*

La phase solide est formée uniquement par des cristaux du solvant pur au détriment de la solution. La concentration est systématiquement plus grande que celle préétablie.

On peut chercher à rendre cette erreur négligeable en augmentant beaucoup le rapport du volume de la solution au volume des cristaux. C'est ce que fait

LOOMIS (3). RAOULT le critique justement, car si l'on diminue l'erreur sur la concentration, on augmente celle sur la température d'une quantité non calculable. La température d'un mélange de liquide et de glace est d'autant plus affectée par les échanges de chaleur que la quantité de glace formée est plus faible. Il vaut mieux en produire davantage et faire la correction.

Soit c la chaleur spécifique de la solution de poids P, s le nombre de degrés de surfusion, L la chaleur de fusion du solvant pur ; la masse des cristaux du solvant pur produite par la quantité de chaleur cPs est cPs/L, le poids de solution n'est plus que :

$$P\left(1 - \frac{cs}{L}\right)$$

par suite, la molalité qui était m pour P grammes de solution devient :

$$m' = \frac{m}{1 - \frac{cs}{L}} = m\left(1 + \frac{cs}{L}\right)$$

Dans le cas d'une cryométrie en solution aqueuse $c = 1$, $L = 80$; prenons $s = 1°$:

$$m' = 1{,}0125\ m$$

L'erreur serait supérieure à 1 % ; encore n'a-t-on tenu compte ni de la chaleur absorbée par le tube cryométrique le thermomètre et l'agitateur ni du rayonnement pendant la durée de formation de la phase solide.

Donnons pour mémoire — car elle n'est d'aucune utilité aujourd'hui — une formule plus complète établie par RAOULT (4). Soit T' la température lue après une surfusion de S degrés et T celle qui correspond à la concentration m préétablie, r l'équivalent en eau du tube-laboratoire et ses accessoires, R celui de la solution et enfin q et Q des constantes de rayonnement, il trouve :

$$T' = T + \frac{TS}{L}\left(1 + \frac{r}{R}\right)\left(1 - \frac{S}{2}\frac{q}{Q}\right)$$

la correction porte sur les centièmes de degrés même avec l'appareil à éther de RAOULT particulièrement bien établi.

b) *Correction sur la température.*

Le maximum de la courbe de température donnée plus haut n'est pas en réalité la température de congélation commençante de la solution, même pour la molalité réelle m' de la solution partiellement congelée. Ce maximum est systématiquement trop bas. En effet, il correspond à l'équilibre calorimétrique entre la quantité de chaleur dégagée par la cessation de la surfusion et celle absorbée par le bain réfrigérant. Il est d'autant plus bas que l'action du bain est prépondérante.

NERNST et ABEGG (5) ont calculé la différence $T_0 - T'$ entre la véritable température d'équilibre T_0 des deux phases solution-glace et la température T' du maximum observé. On peut simplifier leur raisonnement comme suit.

La température T' du maximum de la courbe $T = f(z)$, z désignant le temps est celle pour laquelle $dT/dz = 0$. Autrement dit, en ce point, la vitesse de refroidissement produit par le rayonnement vers le réfrigérant est égale à celle du réchauffement qui résulte de la congélation.

Si la surfusion ne cessait pas, la température de la solution tendrait vers une limite T_c que RAOULT appelle « température de convergence » à laquelle il n'y aurait plus d'échange calorimétrique entre la solution et le bain réfrigérant. D'après NEWTON, la vitesse de refroidissement est au temps z et à la température T :

$$\frac{dT}{dz} = k\,(T_c - T)$$

La vitesse de réchauffement est, à chaque instant, proportionnelle à l'écart entre la véritable température d'équilibre T_0 et la température T au temps z :

$$\frac{dT}{dz} = K(T_0 - T)$$

Il y a égalité de ces deux vitesses pour une température T' telle que :

$$k(T_c - T') = K(T_0 - T') \qquad T_0 - T' = \frac{k}{K}\,(T_c - T')$$

Les facteurs agissant sur l'écart $T_0 - T'$ sont ainsi précisés. En particulier, on voit que l'écart serait nul si l'on réalisait la condition :

$$T_c = T'$$

et par conséquent :

$$T_c = T_0$$

ce qui signifie que la surfusion serait nulle. La température du bain réfrigérant devrait être celle de l'équilibre des deux phases. Tout échange calorimétrique serait supprimé, la concentration resterait invariable et l'on obtiendrait un palier de température. Ce ne serait pas autre chose que la méthode d'équilibre. RAOULT a cherché à s'approcher de cette condition idéale. C'est l'origine de son appareil à éther. Le bain réfrigérant est formé par un certain volume d'éther dont l'évaporation est activée à la trompe, de façon à régler sa température au dixième de degré près et par suite, la valeur de T_c pour des conditions de rayonnement déterminées. RAOULT arrive à obtenir des températures à peu près stationnaires pendant un quart d'heure.

L'écart serait nul si l'on avait aussi K infini. Augmenter K c'est augmenter la capacité calorifique de la solution. JONES (6, 7), WILDERMANN (8), ABEGG (9) emploient des volumes de solution allant jusqu'à un litre. En 1899, WILDERMANN (10) utilise concurremment la méthode de RAOULT pour obtenir aussi T_c voisin de T'.

Au lieu de chercher à annuler l'écart, on peut encore le calculer, c'est le procédé de BECKMANN (11). Dans l'équation précédente, prenons la dérivée de T' par rapport à T_c. On a sensiblement :

$$\frac{dT'}{dT_c} = -\frac{k}{K}$$

Si la température du bain change d'une petite quantité, on peut poser que la température de convergence change d'autant. On cherche donc de combien varie T' quand T_c change d'une quantité connue. Ainsi BECKMANN trouve pour son appareil $k/K = -0{,}0005$ seulement, ce qui conduit à des écarts $T_0 - T'$ de l'ordre de 10^{-3} degré, du même ordre que les erreurs de lecture du thermomètre.

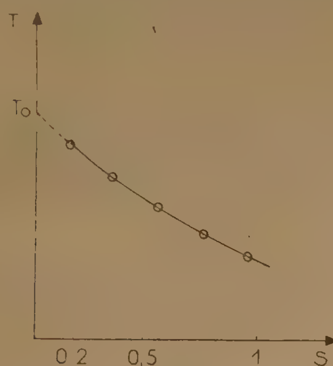


Fig. 2. — La répétition de la même mesure avec surfusion variable conduit à la véritable température de congélation de la solution.

Remarquons que ces différentes corrections sur la température sont indépendantes des erreurs de concentration et ne les corrigent ni ne les suppriment. RAOULT préfère le recours à l'expérience. En 1899 il met au point un appareil définitif et une technique spéciale qui suppriment toutes corrections à la fois sur la température et sur la concentration (12). Soit m la concentration d'une solution donnée. Il en fait la cryométrie avec une surfusion S_1 de 1°5, la température du maximum est T_1, elle est trop faible pour les deux raisons envisagées ci-dessus. Il recommence avec une surfusion S_2 de 1° et note $T_2 > T_1$. Avec quelques opérations similaires toujours sur la même concentration m, il trace la courbe $T = f(S)$ qui est très sensiblement une droite (fig. 2). L'extrapolation à l'origine donne T_0, véritable température de congélation de la solution m.

La méthode est longue sans doute, mais dans les mains de RAOULT elle lui permit de pousser à l'extrême limite les possibilités de l'appareil à réfrigération réglable. Comparons les résultats qu'il obtient pour KCl avec ceux que fournissent les méthodes modernes de cryométrie de précision.

Ci-dessous, les meilleures mesures de RAOULT de 1899 (12) et en regard dans la colonne θ_E celles déduites des courbes cryométriques de J. LANGE (13) et CAVALLARO (14). On voit qu'aux faibles concentrations, l'erreur sur la température ne porte que sur la quatrième décimale, ce qui est remarquable si l'on pense que RAOULT ne disposait que du thermomètre à mercure. A partir de $m = 0{,}2$ et au-delà, la correction a été surestimée et les nombres sont légèrement trop grands d'environ 1 %.

P %	m	θ_R	θ_E	$\theta_E - \theta_R$	$100\,\frac{\theta_E - \theta_R}{\theta_E}$
0,1080	0,01448	0,0509	0,0517	+ 0,0008	+ 1,5
0,2171	0,0291	0,1031	0,1023	— 0,0008	— 0,8
0,436	0,0584	0,2026	0,2030	+ 0,0004	+ 0,2
0,875	0,1172	0,4007	0,4013	+ 0,0006	+ 0,15
1,766	0,237	0,7992	0,7944	— 0,0048	— 0,6
3,590	0,481	1,6012	1,5858	— 0,0154	— 1
7,460	1	3,2864	3,2580	— 0,0284	— 0,85

2. Méthode Moulin.

Beaucoup plus rapide que la méthode ci-dessus, elle conduit à des résultats moins sûrs. L'auteur (15) trace la loi de décroissance de la température T de la solution en fonction du temps z. Si le bain réfrigérant est au moins à dix degrés au-dessous du point de congélation, le refroidissement rapide est linéaire. On décrit la droite AC (fig. 3) :

$$T = -az + K$$

Si la surfusion ne se produisait pas, il y aurait un coude brusque en B et la décroissance serait hyperbolique. En effet, admettons en première approximation la loi $\theta = \lambda m$ qui, en réalité, ne s'applique qu'au voisinage de $m = 0$, la concentration à un instant donné est :

$$m' = \frac{m}{1 - r}$$

la concentration initialement réalisée étant m, et r le taux de glace formée par rapport au poids total de solvant. On peut écrire que r est une fonction linéaire du temps z :

$$r = k\,(z - z_0)$$

si la température du bain réfrigérant est constante et beaucoup plus basse que celle de la solution en expérience. On a $r = 0$ au temps origine $z = z_0$. La loi de variation de θ avec le temps est :

$$\theta = \frac{\lambda m}{1 - k(z - z_0)}$$

ou avec $\theta = T' - T$:

$$T = T' - \frac{\lambda m}{1 - k(z - z_0)}.$$

C'est bien une hyperbole d'asymptote verticale $z = z_0 + 1/k$ et d'asymptote horizontale $T = T'$. Cette courbe coupe la droite AC en B. MOULIN pose que ce point B est pratiquement celui d'inter-

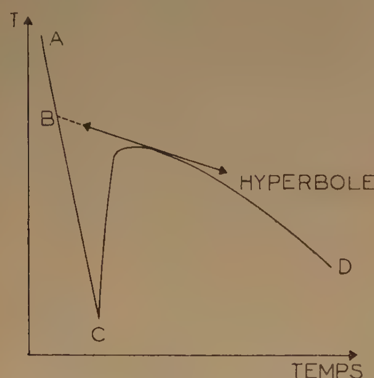


Fig. 3. — Méthode MOULIN. La tangente à la courbe de refroidissement rapide donnerait en B le point cherché.

section avec AC d'une tangente à l'hyperbole qui se confond sensiblement avec elle. De plus, il tient compte d'un décalage entre l'indication du thermomètre et la température de la solution avec laquelle elle n'est jamais en équilibre.

A la suite de WHITE [16], MAIR-GLASGOW et F. D. ROSSINI [17] ne tracent pas la tangente et gardent la courbe hyperbolique. S'il n'y avait pas de surfusion, la courbe de refroidissement serait A'B'EF et B' serait le point cherché. Il s'agit d'extrapoler la portion EF. Pour cela (fig. 4), on écrit que la variation d'enthalpie est la même entre T_{B} et T_E quel que soit le chemin suivi :

$$\underset{\text{(par } e)}{H_B - H_E} = \underset{\text{(direct.)}}{H_B' - H_E}$$

Appelant T_j la température de l'enceinte et A le coefficient de transfert on a, à un instant donné :

$$dQ = A(T - Tj)dz$$

c'est-à-dire :

$$H_B - H_E = A.\ \text{aire (BCDESP)}$$
$$H_B' - H_E = A\ .\ \text{aire (B' ESM)}$$

Il en résulte l'égalité des aires BB'MP et B'LCDE et un procédé graphique d'extrapolation. D'après les auteurs, la différence entre B″ extrapolé graphiquement et B' est de 0°001 pour $\theta = 0°06$ et 0°27 pour $\Delta t = 3°$ lorsque la surfusion est de 5° et la vitesse de refroidissement de 0,02 degré/minute pendant 40 minutes.

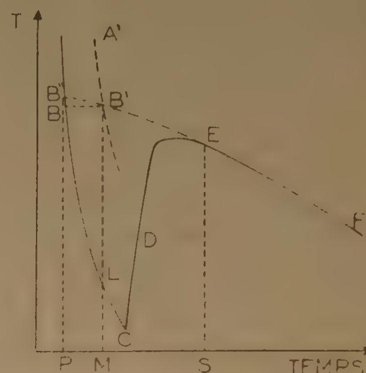


Fig. 4. — Méthode WHITE. Le point cherché s'obtient par extrapolation de la courbe hyperbolique.

TAYLOR et ROSSINI [18] ont montré comment par une construction graphique ingénieuse on pouvait obtenir le point cherché à l'aide de trois points convenablement choisis sur l'hyperbole expérimentale.

La comparaison des résultats avec ceux obtenus par la méthode d'équilibre n'a jamais été faite, à notre connaissance. Mais nous pensons qu'elle serait illusoire. Les expériences avec surfusion sont, en effet, difficilement reproductibles. La présence du bain réfrigérant à température très inférieure à celle de la solution provoque facilement la formation d'un étui de glace. Il forme écran aux échanges de chaleur, et ceci enlève alors toute valeur aux corrections ci-dessus.

En fin de compte, la seule bonne méthode cinétique pour trouver la température d'équilibre à partir de celle de congélation commençante est la méthode de RAOULT à surfusion variable tendant vers zéro. Mais c'est en réalité une méthode d'équilibre, déguisée. Pour une seule détermination, elle nécessite le tracé de toute une courbe et il est souvent bien plus simple et plus sûr de l'abandonner pour la véritable méthode d'équilibre.

3. Méthode de fusion finissante.

Au lieu d'utiliser un thermostat à température inférieure à celle du tube cryométrique, faisons le

contraire. Renversons le sens des variations précédentes. L'hyperbole de réchauffement est symétrique, par rapport à un axe vertical, de celle de refroidissement (fig. 5). En B′ symétrique de B la fusion est terminée et la concentration a repris sa valeur initiale. La température de ce point est celle cherchée. La méthode a été utilisée par H. MULLER [19] pour la cryométrie en solution eutectique [20]. Elle est intéressante en ce sens qu'elle ne nécessite en principe aucune correction ni sur la concentration ni sur la température.

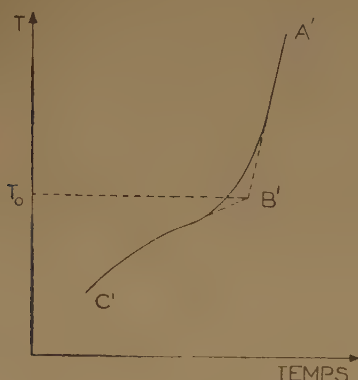


Fig. 5. — Les inconvénients de la surfusion sont évités en envisageant la température de fusion finissante (B′).

Nous avons déjà décrit un appareil à thermocouples [21]. En voici un autre utilisable quelle que soit la température de fusion du solvant, pourvu qu'elle ne soit pas trop élevée. Il se compose essentiellement (fig. 6) du tube laboratoire A dont le bouchon est traversé par la tige de l'agitateur rotatif et par celle de l'appareil de prise de température. La quantité de liquide ne doit pas être trop grande car l'agitation se ferait mal. Il ne faut pas cependant qu'elle soit trop petite car le palier de fusion trop court serait mal déterminé.

Le tube A est d'abord entouré par le mélange réfrigérant mais sans que le niveau de celui-ci arrive au niveau de la solution. L'agitateur est mis en marche. De cette façon, on évite la formation d'un étui solide qui, par la suite, jouerait le rôle d'un écran thermique. Puis au réfrigérant est substitué le vase de DEWAR B non argenté, éventuellement contenu lui-même dans le vase de DEWAR C. Celui-ci renferme un liquide dont la température est de quelques degrés plus grande que celle de fusion attendue. La longueur du palier de fusion se règle soit par la température du bain C soit par le degré de vide dans le DEWAR B auquel est soudé le tube D muni du robinet à vide R.

En cryométrie aqueuse si B est vidé au moins à 10^{-4} torr, le bain C peut être supprimé sans que la fusion soit trop rapide, à cause de la grande chaleur de fusion de la glace.

La sonde thermométrique T pourrait être un thermomètre BECKMANN ou ROBERTEAU. Il est plus commode et plus précis d'utiliser une résistance de platine enrobé, en liaison avec un pont de WHEATSTONE ou mieux un pont d'extensométrie dont la jauge de comparaison est remplacée par une boîte de résistance sur laquelle on affiche la valeur de la résistance de platine au point de fusion du solvant pur.

Considérons, par exemple, des solutions aqueuses de chlorure de potassium. La première détermination porte sur l'eau pure qui servira à faire les solutions. Le pont est équilibré, puis sans toucher à ce réglage, on note de 30 en 30 secondes la position du spot du galvanomètre. Des précautions spéciales sont prises pour éviter la dérive du pont. La courbe de fusion de la glace est relevée et l'on obtient, par la construction des tangentes le point qui servira de repère.

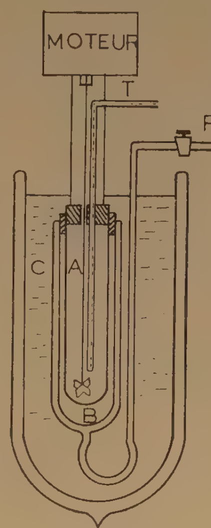


Fig. 6. — Cryomètre universel pour la méthode de fusion finissante. A : tube laboratoire. B : DEWAR non argenté à vide réglable. C : milieu réfrigérant ou réchauffant éventuel. : T sonde thermométrique.

La seconde détermination et les suivantes sont relatives à des solutions de concentrations établies à la balance. La même méthode donne la courbe de fusion et le tracé des tangentes, le point de fusion de cette solution. Il est loisible de recommencer la congélation puis la courbe de fusion pour contrôler le résultat obtenu.

Nous avons mis au point un appareil qui amplifie le courant de déséquilibre d'un pont alimenté à 50 hertz et avec lequel la courbe de fusion se trace automatiquement sur un microampèremètre enregistreur.

Les courbes obtenues donnent les résultats suivants (2e ligne du tableau).

En solution diluée jusqu'à $m = 0{,}01$, les concentrations sont déterminées par dilution d'une solution mère $m = 1{,}00$ obtenue par pesée. Les températures résultent d'une moyenne de trois ou quatre mesures faites sur la même solution, le chiffre des millièmes de degré est reproductible, la limite de sensibilité du pont est de l'ordre de 10^{-4} degré.

d'équilibres instantanés. L'écart va en croissant au fur et à mesure que les cristaux disparaissent. En M', il est si grand qu'il provoque l'arrondissement de la courbe. L'extrapolation jusqu'en B' de l'hyperbole donne donc une température trop élevée et, par suite, un abaissement θ trop petit.

Pour m = 0,001, l'erreur relative atteint 12 % et ne devient faible qu'à partir de $m = 0{,}1$. La conclusion s'impose : il est illusoire de faire des

m	0,001	0,0025	0,005	0,010	0,029	0,0584	0,1172	0,237	0,481
$10^3\theta_F$	3,24	8,1	16,2	32	95,7	197	396	790	1.592
$10^3\theta$.	3,68	9,10	18,2	35,5	102,3	203	401,3	794,4	1.586
$100\,\dfrac{\theta_E - \theta_F}{\theta_E}$	+ 12	+ 11	+ 11	+ 9,8	+ 6,5	+ 3	+ 1,3	+ 0,55	− 0,04

Avec le même appareillage et la même agitation, mais en remplaçant le Dewar non argenté par un autre argenté et entièrement immergé dans la glace, nous avons repris les mêmes mesures par la méthode d'équilibre. Les concentrations sont alors déterminées par conductibilité avec un pont de Kohlrausch-Wagner alimenté par un générateur B.F. L'équilibre est indiqué par un millivoltmètre amplificateur et la sensibilité est de 0,1 ohm pour une résistance de 1.000 ohms.

La courbe passant au mieux par les points expérimentaux donne les résultats indiqués dans la troisième ligne du tableau.

Les dernières valeurs en solutions concentrées sont celles de Muller [19] qui prolongent les nôtres.

On constate immédiatement, que les abaissements θ_E obtenus par la méthode d'équilibre, sont systématiquement plus grands que ceux obtenus par la méthode de fusion finissante.

Ce résultat s'explique fort bien. Dans le raisonnement, fait plus haut, qui conduit à l'allure hyperbolique de la courbe de congélation (ou de fusion), nous supposons implicitement que la sonde thermométrique indique à chaque instant la température d'équilibre entre les deux phases pour la concentration existante au temps considéré. Or, la sonde plonge dans la solution et indique, avec un retard dû à son inertie sans importance ici, la température du liquide. Ce n'est pas celle de l'équilibre cherché, car cette température d'équilibre correspond à l'égalité d'agitation thermique des molécules du solide et du liquide. Elle n'existe que dans un film de liquide au contact des cristaux. Au sein de la solution, la température est plus grande à cause de l'apport de chaleur, aussi parfaite que soit l'agitation. Ainsi, la courbe C' ne correspond pas à une succession

mesures de précision par cette méthode cinétique en solution diluée. Les écarts avec la méthode d'équilibre ne deviennent négligeables qu'en solutions moyennement concentrées pour des abaissements de température dépassant le dixième de degré.

En résumé, si l'on sacrifie la précision à la rapidité des mesures, c'est la technique cinétique de fusion finissante qu'il faut utiliser. Certes, elle apporte des erreurs systématiques, mais le sens des écarts et leur grandeur sont connus, tandis que la méthode de congélation commençante conduit, par suite de l'existence de la surfusion, à des mesures difficilement reproductibles et à des corrections douteuses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ponsot. — *C. R. Ac. Sc.*, 1895, **118**, 977 et *Thèse*, Paris, 1896.
(2) Robertson et La Mer. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 1953.
(3) Loomis. — *Phys. Rev*, 1893, **1**, 199.
(4) Raoult. — *Revue scientifique*, 1886, 683.
(5) Nernst et Abegg. — *Z. Phys. Chem.*, 1894, **15**, 681 ; *Traité Chim. génér.*, 2e édit. franç., 1924, **1**.
(6) Jones. — *Ann. Physik*, 1894, **53**, 392.
(7) Jones. — *Z. Phys. chem.*, 1895, **18**, 283.
(8) Wildermann. — *Z. Phys. Chem.*, 1894, **15**, 3.
(9) Abegg. — *Z. Phys. Chem.*, 1896, **20**, 63.
(10) Wildermann. — *Z. Phys. Chem.*, 1899, **30**, 508.
(11) Beckmann. — *Z. Phys. Chem.*, 1903, **44**, 161
(12) Raoult. — *Ann. Chim. Phys.*, 1899, **16**, 162.
(13) Jorn Lange. — *Z. Phys. Chem.*, 1934, **168** A, 147.
(14) Cavallero L. — *Atti. del Acad. Ital.*, 1940, **11**, 697.
(15) Moulin. — *J. Chim. Phys.*, 1910, **8**, 301.
(16) White. — *J. Phys. Chem.*, 1920, **24**, 393.
(17) Mair-Glasgow et Rossini F. D. — *J. of Res. NBS* 1941, **26**, 591.
(18) Taylor et Rossini. — *J. of Res. NBS*, 1944, **32**, 197.
(19) Muller H. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 143.
(20) Doucet Y. — *Les aspects modernes de la cryométrie*, Gauthier-Villars, édit., 1954.
(21) Doucet Y. et Rolin M. — *J. de Chimie Physique*. 1949 **16**, 68.

RÉALISATION D'UN APPAREIL DE BIRÉFRINGENCE D'ÉCOULEMENT A ROTOR EXTÉRIEUR : APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA POLYDISPERSITÉ D'UNE SOLUTION DE VIRUS DE LA MOSAIQUE DU TABAC

par J. LERAY

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Manuscrit reçu le 25-5-55

SOMMAIRE

Description d'une cellule de biréfringence d'écoulement à rotor extérieur, fenêtres fixes et thermostation complète, permettant l'étude d'un large domaine de gradients laminaires.

Etude des différents facteurs qui limitent la précision des mesures, en particulier de l'effet de la nature des parois sur l'état de polarisation de la lumière réfléchie.

Etalonnage de l'appareil avec un liquide pur.

Application au cas simple du virus de la mosaïque du tabac. On montre, dans ce cas l'intérêt de l'étude du comportement de la solution aux gradients élevés.

1. Introduction.

Les mesures de biréfringence d'écoulement sont rendues délicates par des exigences souvent contradictoires. En effet, dans le cas important des solutions macromoléculaires, les quantités mesurées doivent être extrapolées à concentration nulle, et certaines d'entre elles doivent, de plus, être mesurées aux gradients les plus faibles possibles ; cela oblige à suivre un phénomène de moins en moins perceptible jusqu'au moment où l'on considère que l'incertitude des mesures et les erreurs systématiques lui ôtent toute signification. Dans d'autres cas, il est important de réaliser des gradients de vitesse suffisamment élevés. Mais on est limité dans cette voie par l'apparition du régime turbulent, pour lequel il n'existe pas, à l'heure actuelle, de théorie de l'effet MAXWELL.

D'ailleurs, même en régime laminaire, l'échauffement du liquide peut, à partir d'un certain domaine de vitesses, rendre toute mesure impossible. Différer la manifestation de ces perturbations par le choix d'un entrefer plus petit se solde par une diminution de sensibilité.

Cependant, on a reconnu depuis longtemps l'intérêt de la cellule d'écoulement à rotor extérieur ; elle permet d'accroître notablement le domaine des gradients laminaires disponibles [1].

De nombreux dispositifs de ce genre ont été mis au point [1, 2, 3, 4].

Dans ces réalisations, les disques de verre qui permettent le passage des rayons lumineux en même temps qu'ils assurent l'étanchéité de l'enceinte et quelquefois même certaines liaisons mécaniques, sont soumis à des tensions croissantes avec la vitesse de rotation et présentent une biréfringence parasite dont il est malaisé de tenir compte. La thermostation en est délicate ; il semble préférable de travailler au voisinage de la température ambiante pour diminuer les risques d'hétérogénéité thermique.

KRUTZSCH, STUART, FLORESCU [5] ont conçu un appareil qui paraît plus avantageux que ceux-là, mais il n'a jamais été mis en service.

Récemment, CVETKOV et FRISMAN [6] ont construit, sous le nom de dynamooptimètre universel, un dispositif du même type.

Nous décrivons ici une cellule de principe analogue, étudiée et mise au point indépendamment de ces auteurs. Elle présente d'ailleurs quelques particularités que nous soulignerons au passage.

2. Description de l'appareil.

a) *Principe.*

Le principe sur lequel repose l'appareil n'a rien de nouveau. Le liquide à étudier est placé entre un cylindre intérieur fixe et un cylindre creux coaxial animé d'un mouvement de rotation uniforme. Il est le siège d'un gradient de vitesse que l'on peut considérer comme constant, si le rapport de l'entrefer au rayon du rotor ne dépasse pas quelques centièmes.

Un faisceau lumineux, rectilignement polarisé, peut traverser la lame liquide parallèlement à l'axe

de rotation du cylindre, grâce à deux fenêtres ménagées dans les couvercles fixes de la cellule. On étudie son état de polarisation final et l'on caractérise l'anisotropie du liquide, à chaque valeur du gradient de vitesse, par la position des lignes neutres et la grandeur de la biréfringence.

b) *Réalisation.*

Le principe nous a été suggéré par l'appareil de Wendt [7] destiné à des études purement hydrodynamiques. Nous l'avons simplifié et adapté à la nécessité des mesures optiques (fig. 1).

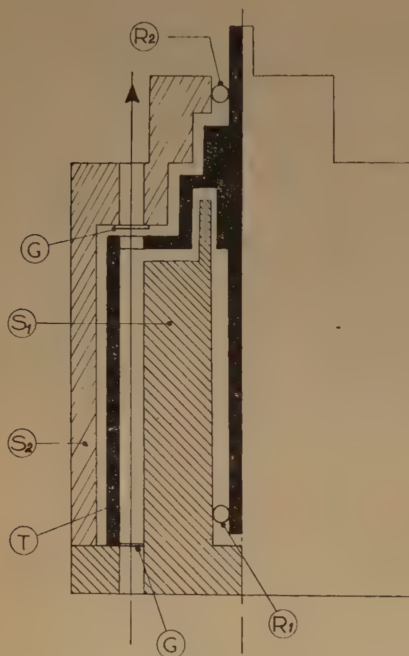


Fig. 1. — Schéma de principe.

Le rotor est constitué par un tube cylindrique T, solidaire de son axe par l'intermédiaire de rayons disposés à la partie supérieure du tube. Il tourne à l'intérieur du stator dans l'espace en forme d'anneau cylindrique compris entre deux surfaces cylindriques fixes coaxiales S_1 S_2. Le fond du stator et son couvercle sont percés d'un trou sur lequel est collée une lamelle couvre-objet G. Le faisceau lumineux, après avoir parcouru la colonne liquide traverse les ouvertures radiales fraisées dans l'embase du rotor et parvient à l'analyseur situé à la sortie de la cuve.

La partie inférieure de l'axe prend appui, par l'intermédiaire d'un roulement à cuvette R_1, au fond d'un puits pratiqué dans le corps cylindrique interne du stator. L'extrémité supérieure est maintenue au couvercle grâce à un second roulement à billes démontable R_2.

Les masses métalliques fixes sont creusées de canaux parcourus par le liquide thermostatique.

L'ensemble de la cellule est démontable en quatre parties principales et plusieurs rotors sont prévus. Son encombrement est le même que celui d'une cuve à rotor intérieur de même longueur efficace et, de l'extérieur, rien ne l'en distingue (fig. 2).

Elle est exécutée en alliage d'aluminium pour profiter de la bonne conductibilité calorifique de ce matériau.

La hauteur utile de l'appareil est de 100 mm, le rayon du cylindre intérieur fixe de 25 mm.

Trois rotors interchangeables permettent de travailler selon les besoins, avec des entrefers de 0,95 mm 0,60 mm et 0,30 mm.

L'entrefer extérieur, considéré comme un espace nuisible, a été réduit à 0,2 mm, de sorte que la capacité totale est de l'ordre de 25 cm³.

c) *Entraînement du rotor.*

Nous avons réalisé avec le concours de M. Libeyre, technicien au C.R.M., un servomécanisme du type décrit par Scheraga et Backus [8]. Le générateur est une amplidyne de 400 watts qui alimente un moteur à courant continu 100 watts pouvant tourner à des vitesses comprises entre 150 et 3.000 tours/min. Grâce à un réducteur mécanique de 1/18, nous disposons d'une gamme de vitesses préréglées, comprises entre 10 et 3.000 tours/minute, et reproductibles à 1 % près environ.

La transmission du mouvement est assurée par tringle, cadrans et renvoi d'angle.

d) *Partie optique.*

Le dispositif optique est celui de Sadron [9] ; le mode opératoire est le même, à ceci près que nous repérons les lignes neutres pour les deux sens de rotation de la cuve ; l'axe de symétrie des courbes correspondantes définit alors le zéro de l'échelle, c'est-à-dire la direction de l'écoulement.

Ce procédé permet, dans certains cas, de déceler des erreurs systématiques dues à des réflexions accidentelles ou à des biréfringences parasites ; dans ces conditions, en effet, les deux branches de la courbe expérimentale ne sont plus, en général, superposables.

Avec la longueur d'onde $\lambda = 546$ mμ de la radiation fournie par une lampe à vapeur de mercure, la

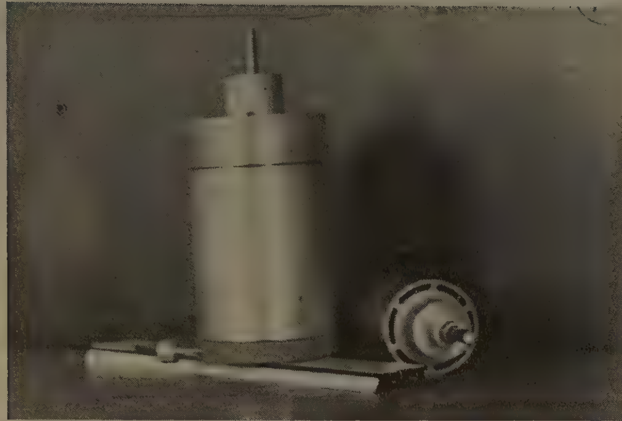


Fig. 2. — Photographie d'ensemble.



Fig. 6. — Photographie au microscope électronique d'une préparation de virus de la mosaïque du tabac (G = 25.000).

biréfringence correspondant à une rotation β^o de l'analyseur à pénombre est donnée par :

$$\Delta n = 3.10^{-8}\,\beta$$

La sensibilité de l'appareil peut être définie par :

$$\Delta\psi = 0^o30' \quad \text{lorsque} \quad \Delta n = 2.10^{-8}$$

Elle dépend beaucoup de la propreté des solutions et surtout de la qualité des prismes polariseurs.

3. Limites d'utilisation de l'appareil.

a) *Turbulence.*

Le diagramme de la figure 3 met en évidence la variation du gradient critique G_c, c'est-à-dire du gradient à partir duquel apparaît la turbulence, en fonction de l'entrefer d, et pour un rayon de la surface mobile de 25 mm.

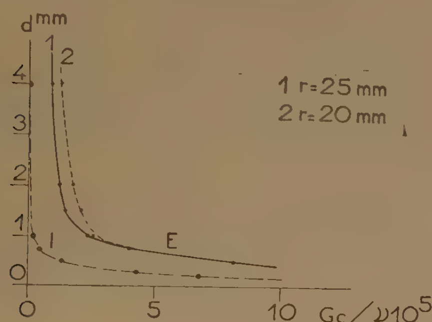


Fig. 3. — Gradient critique en fonction de l'entrefer, pour $r = 25$ mm et $r = 20$ mm. — I : appareil à rotor intérieur ; E appareil à rotor extérieur.

La courbe (I), relative à un écoulement à rotor interne est tracée en utilisant la relation :

$$N_c = \frac{30\pi\nu}{r_i\, d}\sqrt{\frac{r_i + r_e}{0{,}114\, d}} \qquad (10)$$

que nous avons écrite sous la forme équivalente :

$$G_c/\nu = \frac{10\,\pi^2}{d^2}\sqrt{\frac{r_i + r_e}{0{,}114\, d}}$$

où N_c est la vitesse critique, en tours par minute, G_c le gradient critique en sec^{-1}, $\nu = \eta/\rho$ la viscosité cinématique et r_i, r_e les rayons des parois fixe et mobile.

La courbe (E) est relative à un écoulement à rotor extérieur ; elle a été construite à partir des diagrammes donnés par Jerrard ([1]) et basés sur les travaux que Taylor a consacrés à l'étude de la stabilité des écoulements cylindriques.

Ces courbes montrent qu'avec un entrefer de 1 mm, le domaine des gradients laminaires est environ dix fois plus étendu que pour une cellule à rotor intérieur, toutes choses égales par ailleurs ; dans un milieu de viscosité 0,01 poise, la turbulence apparaît vers un gradient de 2.400 sec^{-1}.

En fait, lors de nos mesures sur des solutions aqueuses, elle s'est manifestée vers $G = 2.000\ sec^{-1}$; ceci est dû sans doute aux vibrations de la cuve et peut-être à un léger défaut de centrage du rotor.

Nous avons observé (fig. 4) que le passage du régime laminaire au régime turbulent se signale par une diminution de la biréfringence suivie d'une

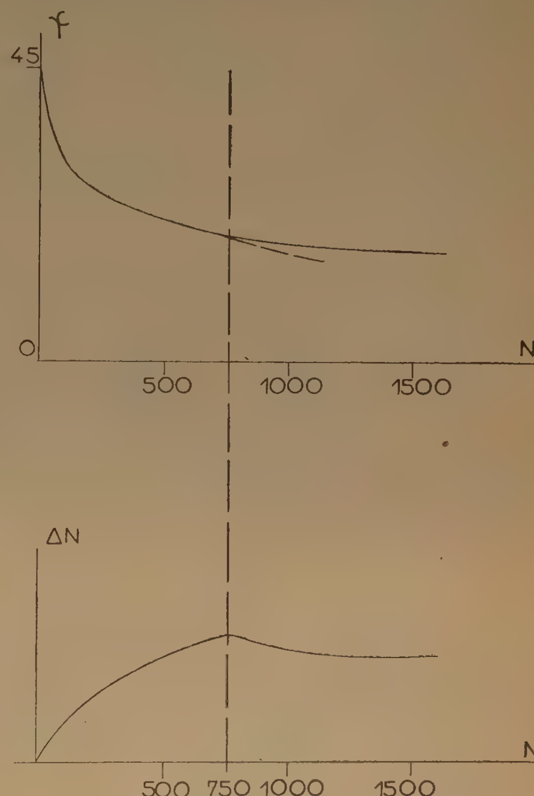


Fig. 4. — Courbes expérimentales ψ (G) et Δn(G) en régimes d'écoulement laminaire et non laminaire.

croissance lente, tandis que la courbe d'extinction affecte la variation inverse : après une zone stationnaire ou même légèrement croissante, elle continue à décroître.

On peut rapprocher ce comportement de celui observé par Signer et Gross ([11]) sur des solutions de polystyrène dans la tétraline au moyen d'un appareil à rotor interne. Par contre, dans d'autres cas ([12]) la biréfringence est accentuée.

Des remarques analogues ont déjà été signalées par Sadron [9] à propos de l'aldéhyde cinnamique. L'explication qu'en donne cet auteur se trouve confirmée par une étude hydrodynamique récente de Wayland [13].

Nous pensons également que ces différences sont liées au gradient local qui existe effectivement au sein du liquide, au point où passe le faisceau lumineux (fig. 4 *bis*) ; un faisceau étroit et bien centré traverse une région à gradient faible ; un faisceau décentré ou qui couvre entièrement un entrefer étroit parcourt des zones où règne un gradient élevé. Dans ce dernier cas, l'observateur qui a tendance à réaliser l'extinction des parties les plus lumineuses du champ, se trouve en présence d'un gradient moyen plus grand.

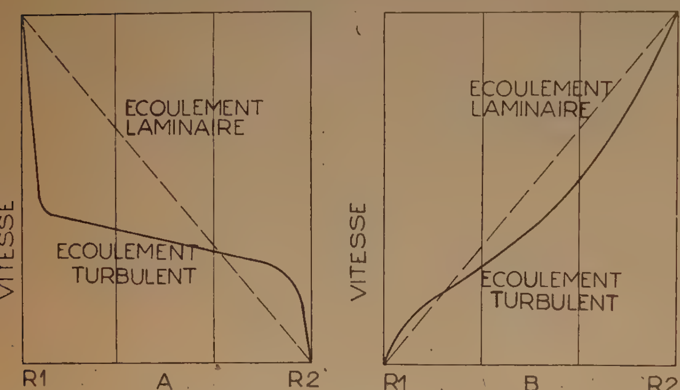


Fig. 4 *bis*. — Distribution des vitesses dans l'entrefer pour (A) rotor intérieur, (B) rotor extérieur d'après Wattendorf et Taylor mentionné par Jerrard.

Ces remarques sont en accord avec le fait que, dans notre réglage optique, le faisceau avait une largeur environ moitié de l'entrefer et que, en régime turbulent, nous observions une zone de faible gradient.

b) *Echauffement.*

Le domaine des gradients permis n'est pas toujours effectivement utilisable car la température du milieu ne demeure pas uniforme, quelque parfaite que soit la thermostation.

Bjornstahl [14] a montré qu'elle passe par un maximum au voisinage du centre de l'entrefer où son accroissement ΔT est proportionnel au coefficient de température de l'indice dn/dt.

Il en résulte une courbure des faisceaux lumineux, qui sortent progressivement du champ d'observation et peuvent même subir des réflexions multiples sur les parois de la cellule.

Lorsque nous nous sommes trouvés en présence de ce phénomène, nous avons arrêté les mesures au moment où la durée nécessaire à effectuer le pointé était égale au temps mis par le faisceau pour quitter le champ d'observation ; nous pensons avoir ainsi éliminé l'éventualité d'effectuer des mesures sur la lumière réfléchie.

C'est ainsi qu'avec une solution de polystyrolène dans la cyclohexanone, de viscosité $\eta = 0{,}04$ poise, étudiée dans l'entrefer de 1 mm, nous avons dû, à cause de l'élévation de température, nous limiter à un gradient d'environ 8.10^3 sec^{-1}, alors que le gradient critique, déterminé par la turbulence, était de l'ordre de 10^4 sec^{-1}.

Dans ce cas, l'élévation de température calculée était de 0°2 C. Remarquons cependant que la cyclohexanone est un solvant particulièrement défavorable, à cet égard, car son indice de réfraction varie très rapidement avec la température. En effet :

$$dn/dt = 16{,}7.10^{-4} \quad [15]$$

soit 18 fois celui de l'eau et 3 à 4 fois celui des solvants organiques courants.

Une seconde conséquence à l'existence d'un gradient de température est la variation de la viscosité locale du milieu.

Dans l'exemple que nous avons choisi, cette variation relative est de l'ordre de 0,4 %. On peut donc dire que, même lorsque l'élévation de température admissible est 3 ou 4 fois plus grande, la variation relative de viscosité ne dépasse guère 1,5 % et que, par conséquent, elle est comparable à la précision avec laquelle est assurée la constance du gradient dans l'entrefer.

c) *Perturbations par réflexion.*

Les réflexions du faisceau incident sur les parois de la cellule, qui pourraient survenir soit du fait d'un réglage imparfait, soit par suite d'une légère translation au cours de la rotation du polariseur, modifient en général son état de polarisation et peuvent perturber gravement les mesures.

H. Wayland [13] a signalé, et mis à profit, l'intérêt d'un revêtement diélectrique, pour minimiser les effets de ce genre.

Nous avons cherché à évaluer un ordre de grandeur de l'intensité transmise par l'analyseur, correctement croisé avec le polariseur, lorsque le faisceau subit sur une surface d'indice relatif n, placée entre eux, une réflexion sous l'incidence $i = \pi/2 - \varepsilon$, voisine de l'incidence rasante. Dans ce calcul approché, effectué à partir des formules de Fresnel, nous supposons que le vecteur électrique incident est orienté à 45° du plan d'incidence, ce qui est le cas

le plus critique en biréfringence d'écoulement, où les lignes neutres se rapprochent de cette direction quand Δn devient très petit ; nous admettrons, en outre, que la valeur absolue de $n^2 - 1$ est très supérieure à ε^2, ce qui revient d'ailleurs à accentuer l'effet parasite étudié.

On sait que les propriétés de la vibration réfléchie dépendent de la nature et de l'indice relatif n de la surface réfléchissante ; nous les avons caractérisées schématiquement (fig. 5).

Le calcul de l'intensité transmise conduit à une expression de la forme :

$$I/I_0 = \varepsilon^2 f(n, \varepsilon)$$

où f prend les valeurs suivantes :

réflexion diélectrique		réflexion métallique
$n > 1$	$n < 1$	
$(n^2-1)\left(1-4\frac{n^2+1}{\sqrt{n^2-1}}\varepsilon\right)$	$1 - n^2$	$\frac{1}{n_0^2}(p^2+q^2)\left[1-4\frac{p}{n_0}\left(\frac{n_0^2}{p^2+q^2}+\frac{1}{2}\right)\varepsilon\right]$

Dans le cas de la réflexion métallique, p et q sont approximativement égaux, respectivement, à l'indice de réfraction ν et à l'indice d'extinction $\varkappa$ du métal ; n_0 est l'indice du milieu ambiant où se propage le rayon lumineux.

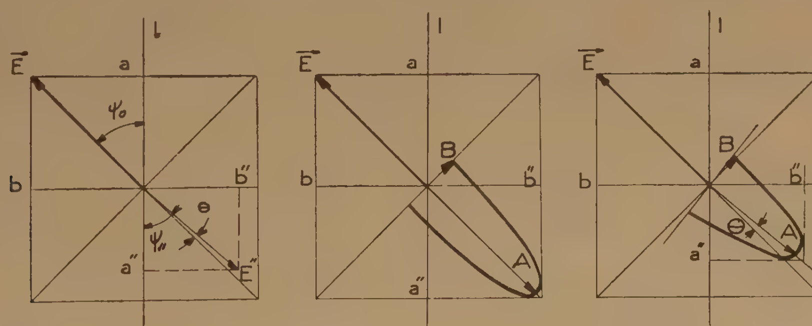


Fig. 5. — $n > 1$: réflexion diélectrique. $n < 1$: réflexion diélectrique. $n = \nu - j\varkappa$: réflexion métallique.

Si l'on pose $\varepsilon = 0{,}02$, ce qui correspond au plus petit angle d'incidence compatible avec les dimensions de notre appareil, on obtient :

1. *cas* $n > 1$: diélectrique de haut indice en contact avec un milieu d'indice faible, pour $n = 1{,}5/1{,}3$ et $f = 0{,}22$.

C'est le cas de notre appareil ; nous examinerons, par la suite, ce qu'il advient en pratique de la fraction de lumière réfractée ;

2. *cas* $n < 1$: milieu d'indice élevé, baignant un film d'indice faible, par exemple en téflon, pour $n = 1{,}3/1{,}5$ et $f = 0{,}24$;

3. *cas d'un métal* immergé dans un liquide d'indice $n_0 = 1{,}5$:

— pour une surface chromée, $f = 12{,}5$;

— pour une surface nickelée, $f = 6$.

On voit que l'intensité transmise par l'analyseur après une réflexion métallique est, dans les cas examinés, plusieurs dizaines de fois supérieure à celle qui serait rétablie par une réflexion diélectrique.

C'est pourquoi nous avons étudié les possibilités pratiques d'utilisation de tels films.

Nous avons déposé, par évaporation thermique, un film de fluorure de calcium sur des plaques d'acier inoxydable préalablement polies ; le revêtement, d'indice 1,25 à 1,30 ([16], [17]) a permis de vérifier les résultats escomptés.

On obtient un film extrêmement résistant par évaporation de SiO ([18]) ; son utilisation doit être restreinte cependant à l'étude des liquides d'indice plus élevé que le sien pour que la réflexion totale supprime la composante transmise gênante.

Pour la cellule décrite ici, nous avons eu recours au traitement superficiel par oxydation anodique. Bien que l'indice du film d'oxydes obtenu soit supérieur ([18], [19]) à celui de bon nombre de solvants courants, l'expérience a montré que la fraction de lumière transmise après réflexion sur le support métallique sous-jacent, était pratiquement négligeable ; ceci est dû sans doute à sa structure et à l'état de la surface métallique à l'issue de l'attaque

électrolytique. Nous avons pu obtenir, en effet, des surfaces d'aspect mat et amorphe rendues très résistantes par un traitement final au silicate de sodium.

Enfin, pour les métaux qui n'offrent pas les mêmes facilités d'oxydation superficielle, nous pensons que l'application d'un film de téflon peut être très avantageuse du fait de l'indice très bas et de l'inertie chimique remarquable de cette matière. Des essais dans ce sens nous ont convaincus qu'il est possible d'obtenir des revêtements minces, réguliers et bien adhérents.

4. Applications.

a) *Etalonnage.*

Nous avons étudié la biréfringence de cinnamate d'éthyle dans l'appareil de SADRON [9] et dans la cellule à rotor extérieur.

Le liquide distillé trois fois sous vide a été centrifugé pour éliminer les poussières.

Les résultats obtenus sont les suivants : aucune déviation de 45°, aux erreurs d'expérience près, pour la position des lignes neutres, dans tout le domaine de gradient exploré. Le tableau ci-dessous indique les conditions expérimentales et la pente de la tangente à la courbe $\Delta n(G)$.

Appareil	d	Domaine de grad. (sec^{-1})	$t°c$	n	$\frac{dn}{dt}$	ηcp	$\frac{1}{\eta}\frac{dn}{dt}$	d	$\frac{\Delta n}{G\eta}10^{10}$
Rotor int. l = 70 mm..	1	500-1.700	20	1,5590	6.10^{-4}	6,00	4.10^{-2}	1,0493	7,38
Rotor ext. l = 100 mm	0,95	500-9.000	19	1,5596		6,24			7,34
	0,60	1.400-13.800	18	1,5602		6,50			7,28

Ces valeurs sont en accord satisfaisant compte tenu des erreurs d'expérience et des différences de viscosité dues aux différences de température. EDSALL et coll. obtiennent à la température ambiante (25° C) :

$$\Delta n/G = 44{,}3.10^{-12} \quad \text{soit} \quad \Delta n/G\eta = 9.10^{-10}$$

L'écart entre cette valeur et les nôtres pourrait s'expliquer par le fait que le produit examiné n'est pas rigoureusement identique dans les deux cas.

b) *Etude de la polydispersité d'une solution de virus de la mosaïque du tabac.*

Le prototype de cellule dans lequel nous avons fait ces mesures était construit en un alliage d'aluminium contenant du cuivre et du plomb. Nous avons donc été obligé de vernir les surfaces métalliques pour éviter la précipitation du virus.

L'entrefer utilisé était tel que :

$$G = 2{,}73\ N$$

où N est le nombre de tours/minute du rotor.

Le virus (*) a été mis en solution dans un tampon phosphate à pH 7.

C. WIPPLER du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg en a établi la courbe de distribution et fait l'étude par diffusion de la lumière.

Les mesures de biréfringence d'écoulement, postérieures à celles de diffusion de la lumière, ont porté, après centrifugation, sur les concentrations suivantes :

$$7{,}3 \quad 4{,}87 \quad 3{,}65 \text{ et } 2{,}43.10^{-5}\ \text{g/cm}^3$$

Nous reproduisons (fig. 7) les courbes d'extinction et de biréfringence en fonction du gradient, relatives à ces deux dernières dilutions ; on remarque que les courbes $\psi(G)$ dépendent encore légèrement de la concentration, puisqu'à $G = 2.000$ sec^{-1}, elles diffèrent de 25 minutes. Cette dépendance n'est pas perceptible dans l'intervalle 0-300 sec^{-1}, ce qui explique qu'elle soit passée inaperçue jusqu'à présent, les auteurs s'étant en général limités à des gradients faibles [22, 20, 21].

Nous admettrons que la dilution infinie est pratiquement atteinte à la concentration de $2{,}43.10^{-5}$ g/cm^3, c'est-à-dire que la courbe ψ (G) que l'on obtiendrait avec une dilution plus grande encore, n'en différerait pas d'une manière appréciable.

(*) L'échantillon de virus est dû à l'obligeance de M. le Professeur SCHRAMM de l'Institut Max-Planck à Tubingen, que nous tenons à remercier ici.

Nous remercions aussi M. FRANCK du Laboratoire de Biologie Médicale de Strasbourg, qui a bien voulu se charger de l'examen au microscope électronique de nos solutions. Nous reproduisons (fig. 6) une photographie de la préparation, métallisée au palladium.

1. *Détermination de la pente à l'origine.* — On sait les difficultés qu'il y a à déterminer la tangente à l'origine des courbes $\psi(G)$ expérimentales. Pour augmenter la précision de cette détermination, nous utilisons le procédé suivant : nous traçons sur une feuille de papier calque, à la même échelle que le diagramme expérimental, une famille de courbes construites à partir des valeurs numériques de SCHERAGA, EDSALL, Orten GADD [23] correspondant à un allongement de $p = 20$ (allongement moyen des particules de V.M.T.) et à différentes valeurs de la constante de diffusion de rotation D_0 ; puis nous cherchons par superposition, celle de ces courbes qui, dans sa partie initiale, se rapproche le plus de la courbe expérimentale étudiée ; nous obtenons alors une valeur de D_0 ainsi qu'une indication sur l'incertitude avec laquelle cette quantité est déterminée.

Par ce procédé, nous avons trouvé $D_0 = 100\ \text{sec}^{-1}$, avec une précision d'environ 5 %.

Comparons cette valeur à celle que l'on peut calculer à partir de la distribution et des dimensions obtenues par microscopie électronique (fig. 8). La méthode est classique ; elle a été donnée par SADRON et appliquée par DONNET à un problème identique. Ce calcul fournit :

$$D_0 = 353\ \text{sec}^{-1}$$

L'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est assez considérable, mais il n'y a pas lieu d'y attacher une trop grande importance, car on sait que D est extrêmement sensible à la présence de particules très longues [24]. Nous montrerons, en effet, dans le paragraphe suivant, qu'en modifiant légèrement la courbe de répartition, on peut faire varier D de 80 %.

2. *Etude de la courbe complète.* — Comme notre appareil permet de déterminer ψ dans un assez grand domaine de valeurs de la variable G, il était tentant de comparer non seulement la tangente initiale, mais encore la courbe complète, aux valeurs théoriques correspondantes.

Pour cela, nous avons calculé l'orientation du milieu polydispersé représenté par la figure 8, à l'aide de la formule de SADRON [25] :

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{\Sigma \Delta n_i \sin 2\psi_i}{\Sigma \Delta n_i \cos 2\psi_i}$$

dans laquelle Δn_i et ψ_i sont la biréfringence et l'orientation, à un gradient donné, d'un milieu monodispersé constitué par l'espèce i. Dans cette relation, nous avons remplacé Δn_i par la quantité proportionnelle $c_i f_i$, où c_i est la concentration en volume de l'espèce i et f_i le facteur d'orientation [26]. ψ_i et f_i sont des fonctions de l'allongement p_i et de la constante de diffusion de rotation D_i relatifs au constituant i. La courbe de répartition permet de calculer les concentrations relatives c_i, de même que les paramètres p_i et D_i liés à la forme géométrique de la particule par les relations :

$$p = a/b \quad D = \frac{kT}{8\eta_0 \varphi} \cdot \frac{6(\mathcal{L}\, 2p - 0{,}8)}{p^2} \quad ; \quad p \geqslant 10 \qquad (27)$$

forme approchée de :

$$D = \frac{kT}{8\eta_0 \varphi} \frac{2p^2}{p^4 - 1} \left[\frac{p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \mathcal{J} \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} - 1 \right] \qquad (28)$$

que nous avons employée lorsque $p < 10$.

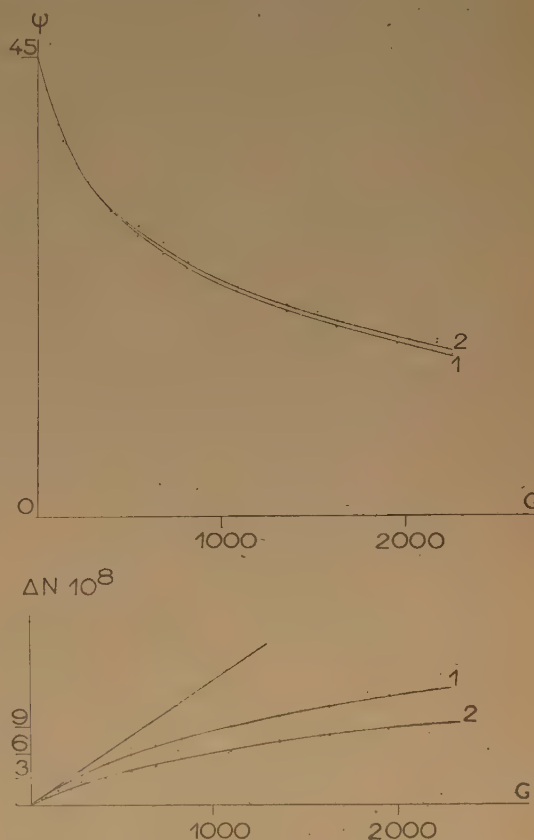


Fig. 7. — Courbes expérimentales $\psi(G)$ et $\Delta n(G)$ d'une solution de V.M.T. — 1 concentration $c = 3{,}65.10^{-5}$ g/cm³. 2 concentration $c = 2{,}43.10^{-5}$ g/cm³.

Connaissant les quantités p_i et D_i, les tables numériques déjà utilisées pour le problème à l'origine, fournissent à tout gradient donné l'angle d'orientation et le facteur d'orientation f_i.

Dans les différentes hypothèses qui seront envisagées par la suite, nous avons ainsi effectué le calcul

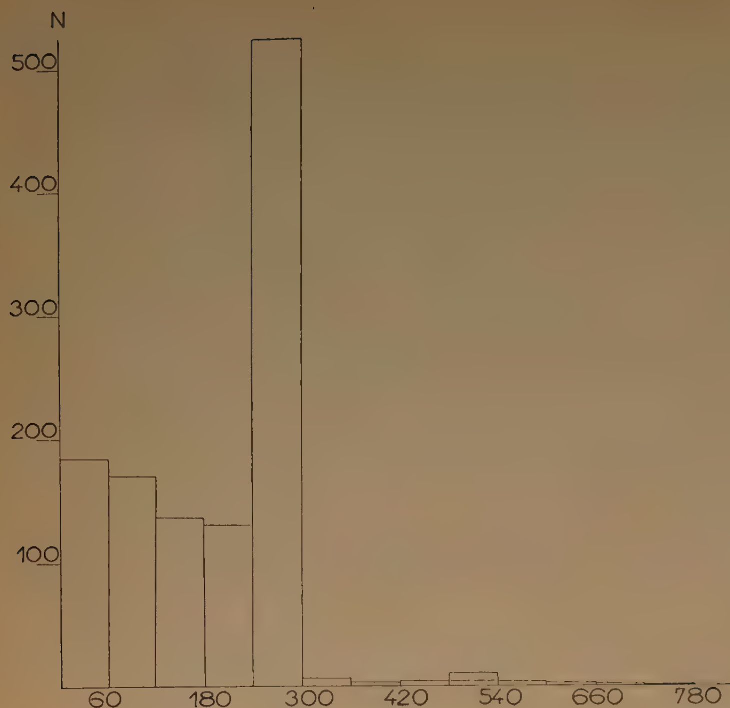


Fig. 8. — Courbe de distribution des longueurs de l'échantillon de V.M.T.

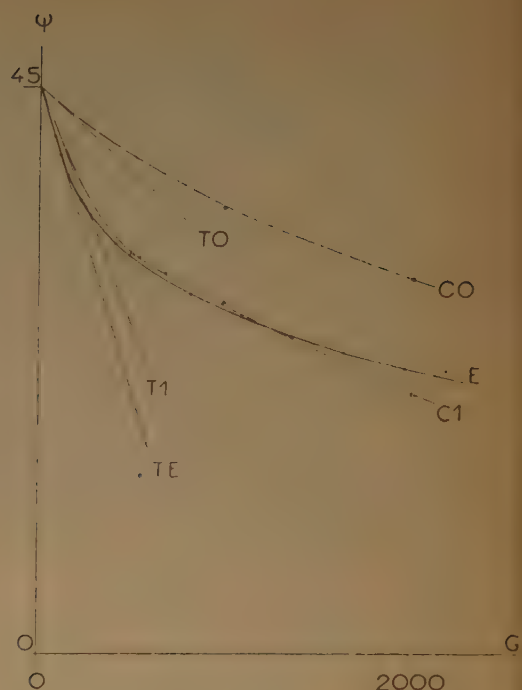


Fig. 9. — Courbes d'orientation $\psi(G)$ d'une solution très diluée de V.M.T. — E : expérimentale à la concentration $c = 2{,}43.10^{-5}$ g/cm³. C_0 : calculée à partir de la distribution au microscope électronique. C_1 : calculée à partir des longueurs multipliées par 1,4.

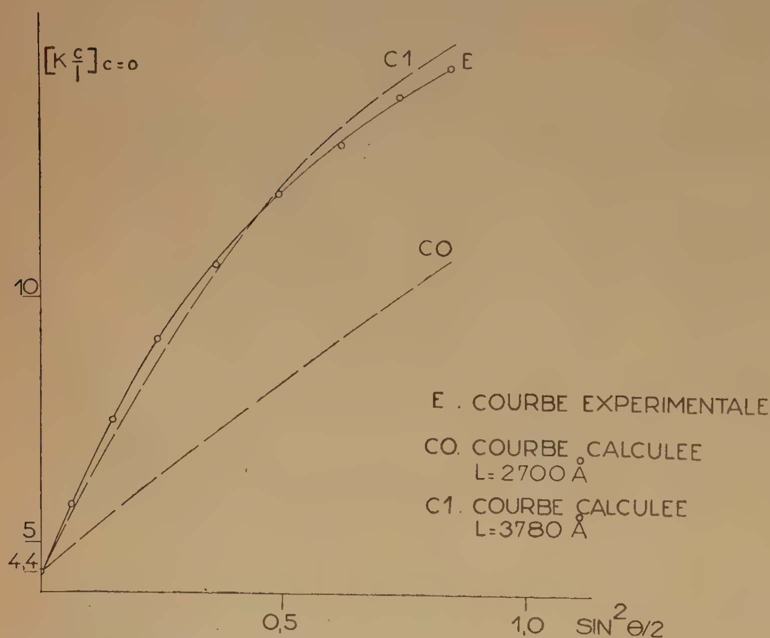


Fig. 10. — Diagramme de diffusion de la lumière. — E : courbe expérimentale. C_0 : courbe calculée à partir de la distribution au microscope électronique. C_1 : courbe calculée à partir des longueurs multipliées par 1,4.

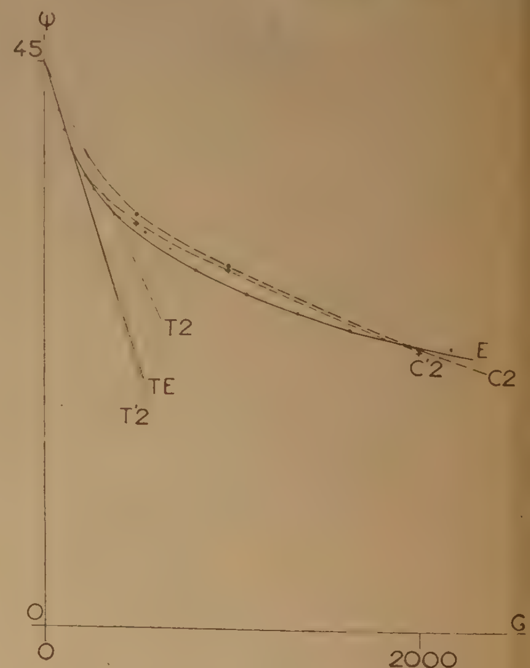


Fig. 11. — Courbes d'orientation $\psi(G)$. — E : expérimentale à la concentration $c = 2{,}43.10^{-5}$ g/cm³ C_2 : calculée à partir des longueurs multipliées par 1,3. C'_2 : calculée dans les mêmes conditions, sur la distribution modifiée.

numérique de ψ pour les trois valeurs suivantes du gradient :

$$G = 500 ; G = 1.000 ; G = 2.000 \text{ sec}^{-1}$$

Toute courbe calculée sera donc définie par quatre points et sa tangente initiale, ce qui suffira pour les comparer entre elles.

La courbe (C_0) de la figure 9 est la courbe d'orientation obtenue à partir des longueurs et de leur distribution fournies par microscopie électronique ; elle s'écarte notablement de la courbe expérimentale (E), puisqu'à G = 2.000 elle en est distante de 7°.

Le diagramme de diffusion de la lumière (fig. 10, courbe C_0) fait également apparaître un net désaccord entre les données expérimentales et les valeurs prévisibles.

WIPPLER a montré [29] qu'en multipliant par 1,4 les longueurs mesurées au microscope électronique, on améliorait la concordance (fig. 10, courbe C_1).

De la même façon, l'introduction d'un facteur 1,4 amène la courbe ψ (G) à passer au voisinage de la courbe expérimentale (fig. 9, courbe C_1), tandis que la constante de diffusion de rotation calculée à gradient nul devient :

$$\overline{D}_0 = 126$$

Nous avons comparé (fig. 11) à la courbe ψ (G) expérimentale (E), la courbe calculée avec le coefficient 1,3 ; l'accord dans la région des gradients élevés est amélioré puisqu'elles se coupent à G = 2.000 sec^{-1}. La tangente initiale fournit alors la valeur :

$$\overline{D}_0 = 154$$

Mais nous avons vu, dans l'étude de la tangente à l'origine, qu'il est facile de faire coïncider les valeurs théorique et expérimentale par une légère modification de la courbe de distribution, modification d'ailleurs inférieure à la précision avec laquelle cette distribution est déterminée.

Comme les moyennes qui interviennent à gradient élevé sont peu sensibles à la présence des grandes particules, la modification envisagée n'entraînera pratiquement aucun changement dans la forme de l'extrémité de la courbe.

Ainsi, si l'on supposait, par exemple, que les dix particules groupées à la fin de la distribution étaient réparties selon le schéma en traits ponctués de la figure 8, la courbe calculée (C_2', fig. 11) fournirait à G = 0 la valeur :

$$\overline{D}_0 = 98$$

et coïnciderait pratiquement avec la courbe expérimentale dans le domaine de gradients (0-300) qui est précisément le domaine des gradients laminaires accessibles avec une cellule à rotor interne de mêmes cotes que la nôtre.

Ceci montre que la tangente initiale à la courbe ψ (G) et, par suite, la constante de diffusion de rotation que l'on en déduit, dans le cas d'une suspension polydispersée de particules rigides, est une donnée difficilement utilisable. La valeur moyenne qu'elle fournit est tellement sensible aux grandes particules, qu'une modification minime de leur nombre, par exemple par formation de quelques agrégats, fait varier sa grandeur dans des proportions considérables, ce qui restreint les possibilités d'utilisation de cette grandeur pour caractériser le milieu global. Ce n'est qu'à gradients élevés que tous les constituants du système concourent aux propriétés du milieu ; il faut donc porter son attention également sur ce domaine ce qui justifie à nouveau la construction d'un appareil permettant de reculer la limite des gradients utilisables.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, sous la direction de M. SADRON, à qui j'adresse l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier également tous ceux qui m'ont aidé, en particulier M. WAYLAND dont les conseils m'ont été précieux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) On trouvera dans l'article de JERRARD H. G. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 1007, une revue des différents appareils existant à cette date et notamment cinq cellules à rotor extérieur.
(2) EDSALL J. T., RICH A. et GOLDSTEIN M. — *Rev. Sc Instr.*, 1952, **23**, 695.
(3) ARLMAN E. J., BOOG W. et COUMOU D. J. — *J. Pol. Sc.*, 1953, **10**, n° 6, 543.
(4) OKAJIMA S. — *Kobunshi-Kagaku*, 1954, **2**, n° **115**, 465
(5) KRUTZSCH K. H., STUART H. A. et FLORESCU W. — *Das Makromolekül in Losungen*, Berlin B. 2, 1953, 614.
(6) FRISMAN E. V. et CVETKOV V. N. — *J. eksper. Teor. Fiz. S.S.S.R.*, 1952, **23**, n° 6, 630.
(7) WENDT F. — *Ingen. Arch.*, 1933, **4**, 577.
(8) SCHERAGA H. A. et BACKUS J. K. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5108.
(9) SADRON Ch. — *J. Phys. Rad.*, 1936, **7**, n° 6, 265.
(10) TAYLOR J. G. — *Phil. Trans. A*, 1923, **223**, 289.
(11) SIGNER R. et GROSS H. — *Z. f. phys. Chem. A*, 1933, **165**, 161.
(12) CERF R. — *Thèses*, Strasbourg, 1951, **45**.
(13) WAYLAND H. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, n° 3, 27 S.
(14) BJORNSTAHL Y. — *Z. für Phys.*, 1942, **119**, 245.
(15) *Caract. des Corps Chim. Purs et Techn.*, Dunod, Paris, 1951.
(16) ABELES. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 312.
(17) HEAVENS O. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**, n° 5, 372.
(18) HAAS G. et SCOTT W. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 394.

(19) Bahn R. et Bottger O. — *Z. f. Phys. Dtschld*, 1953, **135**, n° 4, 376.
(20) Takahashi W. N. et Ramlin T. E. — *Science*, 1933, **77**, 26 ; *Science*, 1937, **85**, 103.
(21) Lauffer M. A. — Stanley W. M. — *J. Biol. Chem.*, 1938, **123**, 507.
(22) Donnet J. B. — *Thèses*, Strasbourg, 1953, 44.
(23) Scheraga H. A., Edsall J. T. et Gadd O. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 110.
(24) Golsdein M. et Reichmann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 12, 3337.
(25) Sadron Ch. — *J. Phys. Rad.*, 1938, **7**, n° 9, 381.
(26) Peterlin A. et Stuart H. A. — *Hand. Jahrb. d. chem. Phys.*, 1943, **B8**, 52.
(27) Burgers. — *Second Report on Viscosity and Plast. Ver. K. Ned. Akad. Wet.*, 1932, **16**, 113.
(28) Gans R. — *Ann. Phys.*, 1928, **86**, 678.
(29) Wippler C. — *Thèses*, Strasbourg, 1955.

— — —

EFFET THERMOÉLECTRIQUE EN SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

II. - CALCUL DES ENTROPIES ABSOLUES DE TRANSPORT

par Gérard LEMAN et Gérard LEPOUTRE
(Faculté libre des Sciences, Lille)

Manuscrit reçu le 30-5-55

SOMMAIRE

Utilisant les résultats de l'étude théorique précédente, on rappelle la méthode de Temkin et Khorosin pour la détermination des entropies absolues de transport des électrons dans un métal, et on montre comment l'on pourrait déduire du pouvoir thermoélectrique des thermopiles la valeur des entropies absolues de transport des ions en solutions aqueuses. On donne des premiers résultats approchés et, comparant ces résultats expérimentaux aux valeurs que donnerait la statistique des gaz parfaits, on montre l'influence de la solvatation.

L'étude thermodynamique d'une thermopile nous a amenés, dans un premier article (1), à formuler ainsi son pouvoir thermoélectrique initial :

$$\frac{d\Phi}{dT} = -\frac{1}{F}\left[S^{*}_{e-} + \sum_{1}^{n} \frac{t_i}{z_i} S^{*}_{is} - \sum_{1}^{n} t_i \left(\frac{\overline{S}_i}{z_i} - \frac{\overline{S}_r}{z_r} \right) + \begin{Bmatrix} \overline{S}_{MA} - \overline{S}_M \\ - \overline{S}_M \end{Bmatrix} \right] \qquad (1)$$

Les notations employées sont les suivantes :

$\overline{S}_i$ désigne l'entropie usuelle d'un ion en solution ; S^{*}_{is} son entropie absolue de transport, compte tenu du solvant transporté. Ces deux quantités sont reliées par la relation de définition : $S^{*}_{is} = S^{**}_{is} + \overline{S}_i$ où S^{**}_{is} désigne l'entropie réduite de transport de l'ion solvaté.

Le terme S_{e-} est l'entropie absolue de transport des électrons dans le métal des électrodes.

Les t_i et z_i désignent les nombres de transport et les valences algébriques des ions (l'indice *r* se rapporte à l'ion réversible).

Les termes entre accolades ont été introduits par la réaction d'électrodes. Si les électrodes sont réversibles à l'anion, on prendra les termes $\overline{S}_{MA} - \overline{S}_M$; si elles sont réversibles au cation, on retiendra le terme $- \overline{S}_M$.

L'équation (1) va nous permettre de calculer les entropies absolues de transport, en ayant mesuré $d\Phi/dT$.

En effet, les termes du second membre autres que S^{*}_{is} sont tous calculables. Celui qui pourrait faire difficulté :

$$\left(\frac{\overline{S}_{is}}{z_i} - \frac{\overline{S}_r}{z_r} \right)$$

peut, en fait, s'obtenir à partir des tables :

— si z_i et z_r sont de même signe, il faut effectuer une différence d'entropies ; or, les tables donnent $\overline{S}_X - \overline{S}^{\circ}_H$ (celles de Latimer (2), par exemple prennent conventionnellement $\overline{S}^{\circ}_H = 0$) mais, quelle que soit la convention choisie, $\overline{S}_X - \overline{S}_Y$ sera connu sans ambiguité ;

— si z_i et z_r sont de signes contraires, c'est-à-dire relatifs à un couple d'ions électropositif et électronégatif, le terme en question est tout simplement l'entropie d'un électrolyte (ClNa par exemple) : elle est connue.

Notons tout de suite que la relation (1) ne nous permettra pas de mesurer les entropies réduites, individuelles, de transport (S^{**}_{is}) ni d'ailleurs les $\overline{S}_i$.

La première partie de cet exposé rapportera les calculs faits par Temkin et Khorosin (3) pour aboutir aux S^{*}_{e-}. Dans la deuxième partie, nous ferons une estimation des entropies absolues de transport des ions en solution aqueuse, à partir des résultats expérimentaux obtenus par Tyrrell (4) et par Chanu (5). Ceux de Bonnemay (6) seraient plus difficiles à interpréter par cette méthode, nous ne les utiliserons pas pour l'instant. Enfin, chacune des deux parties comportera une méthode statistique permettant de calculer théoriquement les entropies de transport ; nous comparerons ces valeurs théoriques aux résultats expérimentaux.

1. Entropies absolues de transport des électrons dans le métal.

a) *Méthode semi-expérimentale.*

Cette méthode a été suggérée par TEMKIN et KHOROSIN (3). Nous avons rappelé, dans l'article précédent (1) que, pour un thermocouple bimétallique, le pouvoir thermoélectrique est donné par :

$$\frac{d\Phi}{dT} = \frac{1}{\mathcal{F}}\left(S^*_{e^-A} - S^*_{e^-B}\right) \qquad (2)$$

e^- : électrons dans les métaux A ou B.

Nous avons vu également que les coefficients de THOMSON σ_A et σ_B des deux métaux, qui sont des grandeurs expérimentales, satisfont aux relations :

$$\frac{d^2\Phi}{dT^2} = \frac{1}{\mathcal{F}T}\left(\sigma_A - \sigma_B\right) \qquad (3)$$

et, par intégration entre 0 et T :

$$\frac{d\Phi}{dT} - \left(\frac{d\Phi}{dT}\right)_{T=0} = \frac{1}{\mathcal{F}}\int_0^T \frac{\sigma_A}{T}\, dT - \frac{1}{F}\int_0^T \frac{\sigma_B}{T}\, dT \quad (4)$$

Les équations (2) et (4) donnent :

$$\left(S^*_{e-A} - S^{*o}_{e-A}\right) - \left(S^*_{e-B} - S^{*o}_{e-B}\right) = -\left[\int_0^T \frac{\sigma_A}{T}\, dT - \int_0^T \frac{\sigma_B}{T}\, dT\right] \qquad (5)$$

expression de la forme :

$$f(a) - f(b) = \varphi\,(a) - \varphi\,(b)$$

ce qui implique $f(\ ) = \varphi\,(\ )$ à une constante près ; cette constante étant indépendante de la température et du métal considéré. On doit donc avoir nécessairement :

$$\left(S^*_{e-} - S^{*o}_{e-}\right) = -\int_0^T \frac{\sigma}{T}\, dT + \text{Cte} \qquad (6)$$

En écrivant que la troisième loi de la thermodynamique s'applique à l'entropie de transport aussi bien qu'à l'entropie usuelle (nous verrons plus loin comment se justifie cette hypothèse), on passe de (6) à (7) :

$$S^*_{e-} = -\int_0^T \frac{\sigma}{T}\, dT \qquad (7)$$

Les valeurs de $\frac{\sigma}{T}$ sont utilisables, pour *Pt* et Cu de 20° K à 300° K. Considérant que, au-dessous de 20° K, $\frac{\sigma}{T}$ ne subit pas de fortes variations, TEMKIN et KHOROSIN (3) peuvent donner les résultats suivants :

Platine :

$$\frac{1}{\mathcal{F}}\int_0^{300} \frac{\sigma_{Pt}}{T}\, dT = -4{,}54\ \mu\text{V/deg.}$$

d'où :

$$\frac{1}{\mathcal{F}}\ S^*_{e-Pt} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\int_0^T \frac{\sigma_{Pt}}{T}\, dT = 4{,}54 + 0{,}044\ (T - 300)\ \mu\text{V/deg.}$$

$$(T \geq 220°\ K) \qquad (8)$$

Cuivre :

$$\frac{1}{\mathcal{F}}\int_0^{300°} \frac{\sigma_{Cu}}{T}\, dT = 1{,}95\ \mu\text{V/deg.}$$

d'où :

$$\frac{1}{\mathcal{F}}\ S^*_{e-Cu} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\int_0^T \frac{\sigma_{Cu}}{T}\, dT = -1{,}95 - 0{,}005\ (T - 300)\ \mu\text{V/deg.}$$

$$(T \geq 240°\ K) \qquad (9)$$

Pour prouver la validité de la troisième loi, appliquée aux entropies de transport, ces auteurs calculent le pouvoir thermoélectrique du couple Cu/Pt par (2), (8) et (9). Ils trouvent :

$$\frac{d\Phi}{dT} = 6{,}49 + 0{,}049\ (T - 300)\ \mu\text{V/deg.}$$

Cela donne à T = (273 + 21)° K :

$$\frac{d\Phi}{dT} = 6{,}2\ \mu\text{V/deg.}$$

alors que la valeur expérimentale est 6,3 µV/deg.

Ils notent enfin qu'au moyen de l'équation (2), toutes les autres entropies de transport peuvent être calculées, quand l'une d'elles est connue, si l'on connaît, par ailleurs, le pouvoir thermoélectrique du couple correspondant. Par exemple, ils trouvent, pour le bismuth, un résultat assez élevé :

$$\frac{1}{\mathcal{F}}\ S^*_{e-Bi} = 74\ \mu\text{V/deg.}$$

Par la même méthode, nous avons trouvé ([7]), dans le cas de l'argent :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} S^*_{e-Ag} = -2{,}1\ \mu V/deg.$$

b) *Méthode statistique.*

On peut montrer ([10]) que, pour un gaz électronique idéal de FERMI-DIRAC, l'entropie usuelle est donnée par l'expression :

$$\bar{S}_{e-} = 4\pi^2 m \frac{k^2 T}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \frac{V}{N}\right)^{2/3} \qquad (10)$$

où m est la masse de l'électron, T la température absolue, k la constante de BOLTZMANN, h celle de PLANCK, N/V la concentration.

On montrerait également ([7]) que l'entropie absolue de transport S^*_{e-} est reliée à la précédente par l'équation :

$$S^*_{e-} = \frac{2}{3} \bar{S}_{e-} \left(1 + \frac{l'_r}{l}\right) \qquad (11)$$

l'_r/l représentant la variation relative du libre parcours moyen par rapport à la variation d'énergie.

Il est intéressant de remarquer que les équations (10) et (11) justifient l'application de la troisième loi de la thermodynamique à l'entropie de transport, pour un gaz idéal de FERMI-DIRAC évidemment.

Comparaison des valeurs théoriques et des résultats expérimentaux.

En calculant N/V à partir des poids atomiques et des densités de chaque métal, et en négligeant d'abord le terme l'_r/l, nous pouvons calculer S^*_{e-} à l'aide de (10) et (11). Le tableau I donne ces valeurs, comparées aux résultats expérimentaux donnés précédemment (en unités d'entropie).

TABLEAU I

	Ag	Cu	Bi	Pt
S^*_{e-} calc. ..	0,038	0,024	0,085	0,035
S^*_{e-} exp....	— 0,048	— 0,045	1,7	0,105

Sauf pour le bismuth, l'ordre de grandeur est certainement semblable et il serait suffisant, dans la plupart des cas, de donner au terme l'_r/l (que nous avons négligé) une valeur de quelques unités (positive ou négative) pour obtenir un bon accord.

La différence très nette observée pour le Bi est peut-être due à sa structure électronique spéciale. Pour les métaux comme le Cu et l'Ag ([8]), les bandes d'énergie qui sont occupées et celles qui ne le sont pas, se recouvrent presque entièrement et tous les électrons de la bande 3*d*, pour prendre l'exemple du cuivre, peuvent passer à la bande *s-p* sans apport d'énergie (autrement dit, le nombre d'électrons *libres* est considérable, ce qui explique la grande conductivité de ces métaux). Pour le bismuth, le recouvrement des zones occupées et vides est faible et seuls, des électrons d'énergie supérieure passeront librement d'une bande à l'autre. L'énergie transportée est donc, en ce cas, supérieure à l'énergie moyenne : elle explique la grandeur imprévue de S^*_{-} (qui, par le terme $S^{**}_{e-} = S^*_{e-} - \bar{S}_{e-}$ est fonction de l'énergie transportée).

2. Entropies absolues de transport des ions en solutions aqueuses.

a) *Principe.*

Raisonnons sur l'exemple de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, avec électrodes d'argent-chlorure d'argent. L'équation (1) peut s'écrire :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \Big[S^*_{e-} + t_{H+} S^*_{H+} - t_{Cl-} S^*_{Cl-} + t_{H+} \left(\overset{\circ}{S}_{HCl} - R\, ln\, a_{HCl} \right) + S_{agCl} - S_{ag} \Big] \qquad (12)$$

On peut, à chaque concentration, obtenir une valeur du terme $\left(t_{H+} S^*_{H+} - t_{Cl-} S^*_{Cl-}\right)$, si l'on connaît l'activité de la solution. Ecrivons alors que pour un gaz parfait :

$$S^*_i = S^{*\circ}_i - R\, ln\, c$$

ce que justifie la statistique (voir réf. 7, et suite de cet article). Pour un ion électrolytique, remplaçons la concentration c par l'activité a ; le coefficient d'activité, $\gamma = a/c$, est donné par la théorie de DEBYE-HÜCKEL : en solution aqueuse très diluée, on trouve ([9]), pour un électrolyte uni-univalent :

$$- ln\, \gamma = 1{,}167\ R \sqrt{c}$$

Le terme expérimental obtenu ci-dessus s'écrit maintenant, à grande dilution :

$$\left(t_{H+} S^*_{H+} - t_{Cl-} S^*_{Cl-} \right) = t_{H+} S^{*\circ}_{H+} - t_{Cl-} S^{*\circ}_{Cl-} - \left(t_{H+} - t_{Cl-}\right) R\, ln\, c + \left(t_{H+} - t_{Cl-}\right) \times 1{,}167\ R \sqrt{c}$$

Portons graphiquement $\left(t_{H+}\, S^*_{H+} - t_{Cl-}\, S^*_{Cl-}\right) + (t_{H+} - t_{Cl-})\, R \ln c$ en fonction de $\sqrt{c}$. La pente doit tendre vers $(t_{H+} - t_{Cl-}) \times 1{,}167\, R$ et l'ordonnée à l'origine sera $\left(t_{H+}\, S^{*o}_{H+} - t_{Cl-}\, S^{*o}_{Cl-}\right)$. Notons que ce terme dépend légèrement de $\sqrt{c}$ par les nombres de transport : la vérification de la pente nous dira jusqu'à quel point l'extrapolation est légitime.

On obtient donc, avec un électrolyte du genre HCl, une valeur de $\left(t_{H+}\, S^{*o}_{H+} - t_{Cl-}\, S^{*o}_{Cl-}\right)$. Quatre expériences avec quatre électrolytes fournis par quatre ions tels que H^+, Na^+, Cl^-, Br^-, donneront les valeurs individuelles de S^{*o}_i. Un ion supplémentaire, tel que K^+, fournit deux nouveaux sels, deux nouveaux résultats expérimentaux, et donc une vérification des résultats.

b) *Premiers résultats approchés.*

Travaillant sur des cellules thermoélectriques du type que nous avons défini, TYRRELL [4] a mesuré le pouvoir thermoélectrique de solutions salines avec électrodes réversibles à l'anion, pour diverses concentrations du sel dissous (éventuellement HCl, HBr). Il extrapole ces résultats et ceux d'autres auteurs, à dilution infinie, à l'aide de la loi-limite de DEBYE-HÜCKEL. En fait, il n'a pas transformé son expression du pouvoir thermoélectrique, comme nous l'avons fait, pour éliminer $\bar{S}_r$ entropie individuelle de l'ion réversible. C'est pourquoi il applique la loi de DEBYE-HÜCKEL à l'entropie $\bar{S}_r$ d'un ion simple. Cette extrapolation donne la valeur de $d\Phi/dT$ pour une solution d'activité-unité en ions réversibles.

Voici les valeurs trouvées par TYRRELL :

TABLEAU II

Electrodes	Ag-AgCl			Ag-AgBr		
Electrolytes	HCl	NaCl	KCl	HBr	NaBr	KBr
$d\Phi/dT$ µV/deg. .	— 145	205	210	0	320	365

A partir de ces résultats, on peut, en appliquant l'équation (12) établir un système d'équations qui nous donnent les entropies absolues de transport à l'activité-unité, à condition de confondre activité unité de l'ion réversible et activité unité de l'électrolyte.

Ainsi, par exemple, avec *ClH*, (12) devient :

$$\mathcal{F}\frac{d\Phi}{dT} = -S^*_{e-} + t_{Cl}\, S^{*o}_{Cl-} - t_{H+}\, S^{*o}_{H+} + t_{H+}\left(\bar{S}^o_{H+} + S^o_{Cl-}\right) - \bar{S}_{AgCl} + \bar{S}_{Ag}$$

Or, $d\Phi/dT = -145$ µV/deg. $S^*_{e-} = -2{,}1$ µV/deg. ; en prenant les t_i dans les tables de HARNED et OWEN [9], les $\bar{S}^o_i$ dans celles de LATIMER [2], on obtient finalement, en unités d'entropie :

$$-1{,}696 = 0{,}16\, S^{*o}_{Cl-} - 0{,}84\, S^{*o}_{H+}$$

Avec les six cas étudiés, on aboutit à six équations avec cinq inconnues seulement. Puisqu'aucune de ces équations n'est privilégiée, nous les avons prises chacune deux fois, obtenant ainsi trois groupes de solutions où Cl^- et Br^- figurent trois fois, les autres ions deux fois seulement, comme dans les équations de départ.

TABLEAU III

Ions	1er groupe	2e groupe	3e groupe	Moyenne
Cl^- ...	28,8	17,8	7,9	18
Br^- ...	33,5	22,0	13,5	23
Na^+ ..	28,6	10,7		20
K^+ ...	33,3		11,6	22
H^+ ...		5,41	3,5	4,5

Les valeurs obtenues ne coïncident entre elles qu'à 50 % près ; il faudrait améliorer la précision des méthodes expérimentales et des méthodes d'extrapolation.

c) *Méthode statistique.*

L'emploi de la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN est légitime aux températures usuelles, pour les solutions diluées idéales. On peut montrer [10] que l'entropie ordinaire est alors donnée par l'expression :

$$S = \frac{5}{2}\, k + \frac{3}{2}\, k\, ln\, \frac{2\pi mkT}{h^2} - k\, ln\, \frac{N}{V} \qquad (13)$$

Quant à l'entropie absolue de transport [7], elle vaut :

$$S^* = S - \frac{k}{2} = 2\, k + k\, ln\, \frac{2\pi mkT}{h^2} - k\, ln\, \frac{N}{V} \qquad (13')$$

ce qui donne pour l'entropie réduite de transport :

$$S^{**} = S^* - S = -\frac{k}{2} \qquad (14)$$

Comme précédemment (cf. supra $S^* = 2/3$ S), S^* est plus petite que S, ce qui est compréhensible puisque le transport des particules introduit un ordre supplémentaire et donc diminue l'entropie.

Le calcul numérique de (13′) s'effectue facilement, en prenant $T = 300°$ K, $M = m \times nb.$ d'Avogadro (M représente le poids atomique) et $c = N/V$:

$$S^* = 20{,}2 + 6{,}9 \log M - 4{,}6 \log c \qquad (15)$$

Il est à remarquer que la valeur de S^* devrait normalement être multipliée par $1 + \varepsilon$, ε faisant intervenir la variation du libre parcours moyen avec l'énergie de la particule. Nous avons négligé ce facteur, parce que dans les métaux comme dans les solutions, il est probable que l dépend beaucoup du réseau cristallin (ou du solvant) et très peu de l'énergie de la particule.

La relation (15) nous permet de calculer (pour l'unité d'activité) les entropies absolues de transport des divers ions que nous avons considérés. Il nous reste à comparer ces valeurs aux résultats expérimentaux rapportés précédemment.

Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de S^* et $\bar{S}$.

1. *Entropies absolues de transport.*

Les S^* calculées l'ont été à partir de (15).

Les S^* expérimentales sont tirées du tableau III.

Tableau IV

	H^+	Na^+	Cl^-	K^+	Br^-
S^* calc.	20	30	31	31	33
S^* exp.	5	20	18	22	23
Diff. Δ_1	15	10	13	9	10

2. *Entropies usuelles.*

Les entropies individuelles ne sont pas connues expérimentalement et c'est pourquoi le tableau V donne les entropies des sels.

Les $\bar{S}$ calculées l'ont été à partir de (15) et (13).

Les $\bar{S}$ expérimentales sont déduites des tables de Latimer [2].

Tableau V

	HCl	HBr	NaCl	NaBr	KCl	KBr
$\bar{S}$ calc.	53	55	63	65	64	66
$\bar{S}$ exp.	13	19	28	34	38	44
Diff. Δ_2	40	36	35	31	26	22

Conclusions.

1. Le tableau V montre que les entropies ordinaires expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées. Ceci s'explique assez bien par la solvatation ; la différence Δ_2 est, en effet, plus grande pour les ions H^+ par exemple et l'on sait que ces ions plus petits ont tendance à fixer des molécules de solvant, ce qui entraîne une diminution d'entropie. Par ailleurs l'entropie d'une molécule d'eau est 16,75 cal/deg., ce qui est de l'ordre des différences observées.

2. La même remarque peut se faire en ce qui concerne le tableau IV : les entropies absolues de transport déterminées à partir de mesures expérimentales sont plus faibles que les valeurs théoriques (et là encore le cas de l'hydrogène est à part).

3. Comparons maintenant les résultats relatifs aux entropies ordinaires d'une part, aux entropies absolues de transport d'autre part. Ecrivons-en la différence sous la forme :

$$S^*_{is} - \bar{S}_i = S^{**}_i + u_i S^{**}_s$$

où u_i désigne le nombre de molécules d'eau entraînées par l'ion. Comme nous l'avons montré, la mise en mouvement d'ions ou de molécules correspond à une diminution d'entropie. Théoriquement, pour les deux ions d'un sel, on aurait déjà d'après l'équation (14) :

$$S^{**} = -2 \text{ cal/mole-deg.}$$

L'hydratation ne ferait que rendre cette valeur plus négative.

Les valeurs expérimentales sont, au contraire, positives :

Tableau VI

	HCl	HBr	NaCl	NaBr	KCl	KBr
$S^*_{exp} - \bar{S}_{exp}$	10	9	10	9	2	1

Elles sont donc supérieures cette fois aux valeurs calculées. Pour interpréter cet écart, rappelons que les S** sont les variations d'entropie au moment de la mise en mouvement. Le fait qu'elles soient positives semble signifier qu'il y a une certaine déshydratation de l'ion solvaté au moment de sa mise en mouvement.

Remarquons que ceci ne peut être vrai et n'est pratiquement vrai que pour les ions assez fortement hydratés : c'est le cas de H^+ et Na^+ (cf. tableau VI).

Les valeurs attribuées actuellement aux entropies absolues de transport sont encore trop peu précises pour donner une consistance très ferme aux considérations que nous venons de faire. Mais il est clair qu'une connaissance meilleure de ces entropies, en dehors d'un intérêt plus général, sera d'une grande utilité pour l'étude de la solvatation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Moreau C. et Lepoutre. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 498.

(2) Latimer W. M. — *Oxidation Potentials*, New-York, 1953.

(3) Temkin M. I. et Khorosin. — *Journ. phys.-chim. U.R.S.S.*, 1952, **26**, 500.

(4) Tyrrell H. J. V. et Hollis G. I. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 411 et 1954, **50**, 1056.

(5) Chanu J. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 390.

(6) Bonnemay M. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 176 ; 1952, **49**, 199.

(7) Lepoutre G. — *Thesis Yale University*, 1953.

(8) Seitz F. — *Théorie moderne des solides*, Masson, 1949.

(9) Harned H. S. et Owen B. B. — *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold, New-York, 1950.

(10) Mayer J. et Mayer M. — *Statistical Mechanics*, Wiley, New-York, 1950.

L'ÉTUDE DU BUTADIÈNE PAR LA MÉTHODE DES « ATOMES DANS LES MOLÉCULES »

par Albertè PULLMAN et Hélène BERTHOD

Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences 34 rue d'Ulm, - Paris (5e)

Manuscrit reçu le 11-5-55

SOMMAIRE

La correction de Moffitt a été appliquée à un butadiène self-consistant. Les valeurs corrigées des transitions après interaction configurationnelle sont $N \rightarrow V_1 = 5{,}7$ eV ; $N \rightarrow V_2 = 6{,}4$ eV, en accord assez satisfaisant avec les valeurs expérimentales. On étudie également l'effet de la correction sur les intensités spectroscopiques calculées par l'opérateur longueur et par l'opérateur vitesse dipolaire. D'autre part, la méthode conduit à une polarité de l'état fondamental qui semble exagérée.

1. Introduction.

Un des défauts essentiels des méthodes du type L.C.A.O. antisymétrisées est, d'une part, de prédire des séparations singulets-triplets beaucoup trop grandes et, d'autre part, de ne pas reproduire de façon satisfaisante les grandeurs des transitions spectroscopiques. La méthode du champ moléculaire self-consistant (1), bien que donnant de bons résultats en ce qui concerne les caractéristiques électroniques de l'état fondamental (2) ne fait pas exception à la règle précédente. De plus, les résultats spectroscopiques de la méthode self-consistante ne sont pas améliorés par l'interaction des configurations, du moins en ce qui concerne la transition $N \rightarrow V_1$ (3).

Moffitt a montré dans une série de publications (4) quelle est la raison essentielle de cet état de choses et comment l'on peut modifier les méthodes du type A.S.M.O. de façon à remédier à cette insuffisance. Schématiquement, on peut dire que les méthodes précitées ont le tort de ne pas distinguer entre l'orbitale atomique d'un électron π porté par un atome neutre et celle d'un électron π porté par l'ion négatif correspondant. Cela se traduit par le fait que, lorsque l'on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques, les énergies calculées par ces méthodes ne tendent pas vers la somme des énergies des ions ou atomes isolés correspondants. Cet état de choses a pour conséquence une mauvaise localisation des différents états énergétiques moléculaires les uns par rapport aux autres, dans la mesure où les caractères ioniques de ces états sont différents les uns des autres.

Personne ne semble jusqu'ici s'être préoccupé des répercussions que la correction de ce défaut des méthodes habituelles pouvait avoir sur les répartitions électroniques et les moments dipolaires théoriques. Il est certain cependant que si l'on corrige les méthodes de manière à localiser plus correctement les formes ioniques et covalentes les unes par rapport aux autres, on modifiera du même coup les poids relatifs de ces différentes formes dans l'état fondamental de la molécule, ce qui peut changer appréciablement la polarité de cet état.

Afin d'élucider cette question et aussi pour avoir des renseignements complémentaires en ce qui concerne l'influence de la correction de Moffitt sur les propriétés des états spectroscopiques eux-mêmes (en particulier les intensités d'absorption, non étudiées jusqu'ici), nous avons appliqué la méthode des atomes dans les molécules à l'étude du *s-trans*-butadiène (self-consistant).

2. La méthode.

La méthode de Moffitt des « atomes dans les molécules » conduit à résoudre une matrice d'interaction configurationnelle du type classique de la forme :

$$| H_{AB} - E\delta_{AB} | = 0 \qquad (1)$$

avec, en notations matricielles :

$$H = \widetilde{H} + \tfrac{1}{2} \left\{ T^{-1} (W - \widetilde{W}) T + [T^{-1} (W - \widetilde{W}) T]^{+} \right\} \qquad (2)$$

$\widetilde{H}$ désigne la matrice d'interaction configurationnelle construite de la façon habituelle (5) à partir des orbitales moléculaires antisymétrisées. Le second terme de l'équation (2) fait intervenir la matrice T qui permet de passer des fonctions ψ, représentant les formes covalentes et ioniques classiques de la

méthode des paires, aux configurations Θ de la méthode des orbitales. $\widetilde{W}$ représente la valeur asymptotique vers laquelle tend l'énergie *calculée* (par la méthode habituelle) d'une forme ψ lorsque l'on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques ; W représente la valeur *empirique* correspondante. Pour les formes covalentes, $W = \widetilde{W}$; pour une forme monoionique, $W - \widetilde{W} = Q - \widetilde{Q}$; Q et $\widetilde{Q}$ représentent respectivement les valeurs théorique et empirique de l'intégrale monocentrique (*aa*, *aa*). Pour les formes dioniques, on a $W - \widetilde{W} = 2(Q - \widetilde{Q})$.

Le calcul du terme correctif soit δH, de l'équation (2) nécessite le calcul de la matrice T et, par conséquent, le choix d'une série d'orbitales L.C.A.O. pour construire les configurations Θ. Comme nous possédions déjà les éléments $\widetilde{H}$ de la matrice d'interaction configurationnelle sur des orbitales self-consistantes [3], nous avons gardé ce choix de coefficients pour le calcul de T et, par conséquent, de H.

Remarquons ici qu'il est bien évident que ces anciennes orbitales self-consistantes, qui ont été déterminées de manière à minimiser l'énergie de la configuration fondamentale [c'est-à-dire l'élément $\widetilde{H}_{11}$ de (2)] ne sont plus les meilleures orbitales possibles pour construire la configuration fondamentale, compte tenu de la correction de MOFFITT [autrement dit, ne sont pas celles qui rendent minimum l'élément H_{11} de (2)]. Pour avoir ces dernières orbitales, il aurait fallu tenir compte du terme δH_{11} dans la minimisation de l'énergie, ce qui représente un travail malaisé et n'est pas nécessaire puisque l'on va introduire l'interaction de toutes les configurations.

Nous n'avons fait dans le calcul aucune hypothèse simplificatrice, ni aucun ajustement empirique de paramètres du type de ceux admis par PARISER et PARR [6]. Toutes les formes ψ de la méthode des paires ont été écrites et la matrice T de passage des ψ aux Θ a été évaluée à l'aide du procédé indiqué par MOFFITT [7]. Tous les termes correctifs δH de la matrice H [équation (2)] ont été ensuite calculés pour les différentes symétries et multiplicités et les matrices d'interaction configurationnelle résolues dans chaque cas. Enfin les charges, les transitions et leurs intensités ont été évaluées. Les résultats sont rassemblés et discutés dans les paragraphes suivants.

3. Les configurations après correction.

Les énergies des différentes configurations ^1Ag, ^1Bu et ^3Bu sont rassemblées dans le tableau I (en eV à 4 W_{2p} près). La première colonne rappelle leurs valeurs telles qu'on les trouve par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées appliquée sur des coefficients self-consistants (S.C.F.) [3]. La seconde colonne indique leurs valeurs corrigées à l'aide de la formule (2).

TABLEAU I

	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)
E_0	— 48,8	— 54,4	86,6	96,5
E_1^{13}	— 38,7	— 46,0	0	0
E_1^{24}	— 37,9	— 45,7	0	0,1
E_2^{23}	— 37,3	— 43,2	5	0,5
E_2^{13}	— 31,6	— 38,3	0,8	0
(*b*) E_2^{1234}	— 30,7	— 42,5	0,2	0,1
E_2^{24}	— 30,6	— 38,1	0,8	2,8
E_2^{14}	— 27,2	— 33,0	1	0
(*a*) E_2^{1234}	— 25,4	— 32,8	5,5	0
$E_3^{122'344}$	— 24,0	— 31,6		
$E_3^{112,334}$	— 23,8	— 32,4		
E_4^{1234}	— 20,0	— 26,8		
Singulets ^1A_g				
E_1^{23}	— 40,7	— 49,4	94,8	91,3
E_1^{14}	— 36,3	— 44,2	0	7,6
E_2^{1233}	— 34,4	— 43,3	1	0,3
E_2^{2234}	— 30,8	— 38,2	2,1	0,6
$E_3^{122'433}$	— 27,0	— 37,2	0,9	0
E_2^{1134}	— 26,2	— 35,2	0,1	0
E_2^{1244}	— 25,8	— 30,5	0,2	0
$E^{112'443}$	— 21,2	— 25,1	0,9	0,1
Singulets ^1B_u				
			*	
E_1^{23}	— 45,8	— 50,4	71	84,5
E_1^{14}	— 40,0	— 44,6	24,2	8,7
E_2^{1233}	— 38,3	— 43,1	0,7	5,4
E_2^{2234}	— 37,8	— 42,7	2,2	1,2
E_2^{1134}	— 33,2	— 38,1	0	0
E_2^{1244}	— 32,7	— 37,5	0	0
$E_3^{122'433}$	— 30,7	— 35,3	1,3	0
$E_3^{112'443}$	— 26,3	— 30,9	0,6	0
Triplets ^3B_u				

(*) Poids calculé par la formule de BRILLOUIN.

On constate que la correction de MOFFITT abaisse considérablement toutes les énergies des configurations en en conservant généralement l'ordre, à l'exception toutefois de deux inversions parmi les singulets ^1Ag. Les triplets sont, en moyenne, moins abaissés que les singulets correspondants, ce qui est une des caractéristiques de la méthode. Si l'on calcule les grandeurs des transitions électroniques sans interaction des configurations, on obtient à partir des valeurs du tableau I : $N \rightarrow V_1 = 5{,}7$ eV ; $N \rightarrow V_2 = 8{,}4$ eV.

On voit que, sans interaction configurationnelle, la correction joue dans le bon sens, puisque $N \rightarrow V_1$ est déjà très voisin de la valeur expérimentale (5,9 eV) [8]. De plus, la séparation singulet-triplet pour le premier état B_u est ramenée à la valeur très raisonnable de 1 eV. La seconde transition, en revanche, bien que nettement plus proche de la valeur expérimentale (7,1 eV) [8] semble nécessiter l'intervention de l'interaction des configurations. Nous allons voir qu'effectivement cette interaction a un effet négligeable sur $N \rightarrow V_1$, mais appréciable sur $N \rightarrow V_2$.

4. L'interaction configurationnelle après correction de Moffitt.

Pour les singulets ^1A_g, nous avons résolu la matrice d'interaction entre les neuf premiers singulets comme dans la référence [3] après nous être assurées à l'aide de la formule de Brillouin que les trois configurations ainsi négligées avaient un poids faible.

Pour les singulets B_u, toutes les configurations ont été introduites. Les résultats relatifs aux poids ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau I, colonne *d*. La colonne *c* rappelle les valeurs correspondantes avant correction. (Pour les triplets B_u, on s'est borné à l'évaluation des poids par la formule de Brillouin.)

On constate que la correction de Moffitt a pour effet de diminuer l'interaction pour les états ^1A_g et ^3B_u et de l'augmenter pour les états ^1B_u qui comportent le premier singulet excité. Les configurations importantes ne sont plus les mêmes après correction (notons que si l'on compare les poids exacts avec les poids approchés calculés par la formule de Brillouin [9], on constate encore une fois [3] que cette dernière indique de façon satisfaisante les configurations les plus importantes).

Tableau II

	Config. S.C.F.	S.C.F.I.-C. (*)	Config. corrigées	S.C.F. corrigé + I.C.	Exp.
$N \rightarrow V_1$ .... (eV)	8,1	9,6	5,7	5,7	6,0
$N \rightarrow V_2$ .... (eV)	10,1	7,1	8,4	6,4	7,2

(*) S.C.F.I.C. = interaction configurationnelle sur les configurations self-consistantes.

En ce qui concerne les énergies, on trouve pour E_0 un abaissement de 0,7 eV, et pour V_2 un abaissement de 2,7 eV. Les valeurs résultantes des transitions sont indiquées dans l'avant-dernière colonne du tableau II.

On constate sur les valeurs finales un accord assez satisfaisant avec les valeurs expérimentales.

5. La polarité de l'état fondamental.

Nous avons calculé les charges électroniques, après interaction configurationnelle corrigée, comme dans la référence [3] à l'aide de l'expression :

$$q_r = \sum_P \gamma_P^2 \, q^P{}_r + \sum_{P \neq Q} \gamma_P \, \gamma_Q \, q_r^{PQ}$$

les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III, 3e colonne, la 2e colonne (S.C.F.I.C.) reproduisant les résultats obtenus sans correction (*), et la 1e colonne les charges S.C.F.

	S.C.F.	S.C.F.I.C.	S.C.F. corrigé + I.C.
q_1	0,975	0,986	0,938
q_2	1,025	1,014	1,062

Le fait que la configuration self-consistante initialement la plus basse garde un poids très grand n'est pas suffisant, comme nous le pensions tout d'abord [9] pour affirmer que c'est cette configuration qui commande la répartition des charges dans l'état fondamental : en effet, il suffit que les deux premières configurations monoexcitées aient un très faible poids pour que leur contribution à la charge totale par l'intermédiaire du q_r^{PQ} (avec $P = E_0$) soit déjà appréciable. C'est la source essentielle de l'accroissement de polarité que l'on trouve dans le cas présent (tableau III).

En ce qui concerne les valeurs elles-mêmes des charges nettes qui sont très élevées, il semble toutefois difficile d'admettre qu'elles correspondent à la réalité. Il n'est pas impossible que l'on obtienne des valeurs plus vraisemblables si l'on introduit explicitement dans l'hamiltonien la dissymétrie due à la présence de deux hydrogènes sur les carbones terminaux [10]. Toutefois, il est aussi possible que cette polarité excessive soit due à un défaut plus fondamental de la méthode elle-même, qui conduit à surestimer l'importance des formes ioniques [11].

(*) Les nombres indiqués sur la figure 2 *b* de la référence [3] sont erronés. Il faut lire les valeurs indiquées ici.

6. Les intensités des transitions spectrales.

Nous avons discuté, dans un précédent article (3), l'effet de l'interaction configurationnelle, sur l'intensité de la transition $N \rightarrow V_1$ du butadiène calculée par l'opérateur longueur dipolaire (f_l) et par l'opérateur vitesse dipolaire (f_v).

Nous avons calculé les valeurs correspondantes ici, après correction de MOFFITT et interaction configurationnelle. Les résultats concernant les valeurs de f sont rassemblés dans le tableau IV. Ces valeurs ont été obtenues à l'aide de la fréquence ν théorique (les valeurs S.C.F. sont rappelées pour comparaison).

TABLEAU IV

(f_{exp} = 0,53)

	f_l	f_v
S.C.F.	1,42	0,38
S.C.F.I.C.	0,82	0,47
S.C.F.I.C. corr.	1,06	0,64

On constate que l'opérateur de moment dipolaire donne une valeur très peu satisfaisante de l'intensité, alors que l'opérateur vitesse conduit à un résultat plus convenable. De toutes façons, comme dans les deux approximations précédentes (3), on est encore loin de la concordance entre f_l et f_v qui indiquerait que les fonctions d'onde obtenues sont voisines, dans tout l'espace, des vraies fonctions d'onde du problème. Il peut être intéressant de signaler que l'on obtient des résultats qualitativement analogues dans le cas de l'éthylène corrigé par la correction de MOFFITT : les valeurs calculées de f sont respectivement $f_l = 0{,}562$, $f_v = 0{,}331$ dans cette molécule ; cette dernière valeur étant nettement meilleure que celle obtenue à l'aide de l'opérateur longueur dipolaire. De plus on a, pour les deux molécules, dans le cadre de la méthode de MOFFITT, pratiquement le même rapport f_l/f_v (0,6).

Conclusion.

L'ensemble des résultats présentés dans ce travail indique visiblement que la correction de MOFFITT, tout en améliorant sensiblement les valeurs calculées des transitions spectrales (ce qui est normal puisqu'elle a été introduite dans ce but), n'a pas un effet aussi heureux sur d'autres caractéristiques théoriques de la structure électronique des molécules conjuguées. Ainsi, dans le domaine spectroscopique lui-même, les intensités d'absorption paraissent être plus éloignées des valeurs expérimentales qu'elles ne l'étaient avant cette correction. Mais c'est surtout dans le domaine de la répartition des charges dans l'état fondamental que les résultats de la correction paraissent les plus troublants. De toute évidence, la méthode des atomes dans les molécules n'est probablement pas apte, sous la forme utilisée jusqu'ici à rendre compte des moments dipolaires des molécules. Des perfectionnements s'imposent et nous reprendrons ce problème dans une publication prochaine.

Nous remercions M. PELTIER, chargé de recherches au Laboratoire de calcul numérique du C.N.R.S., pour l'aide apportée dans la résolution de l'équation séculaire ^1B_u.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ROOTHAAN C. C. J. — *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 68-89.
(2) BERTHIER G. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.
JULG A. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 652.
(3) PULLMAN A. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 188.
(4) MOFFITT W. — *Proc. Roy. Soc.*, *A*, 1951, **210**, 224, 245 ; 1953, **218**, 486.
MOFFITT W. et SCANLAN J. — *Id.*, 1953, **218**, 464 ; **220**, 530.
(5) Voir par exemple (3).
(6) PARISER R. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 568 ; R. PARISER et PARR R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 767.
(7) MOFFITT W. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **218**, 486.
(8) PARR R. G. et MULLIKEN R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1561.
(9) PULLMAN A. et BERTHOD H. — *Compt. Rend.*, 1954, **239**, 812
(10) Pour l'étude de l'influence de l'introduction explicite des hydrogènes dans le squelette, voir JULG A. et PULLMAN B. — *J. Chim. Phys.*, sous presse.
(11) Voir à ce propos WOLFSBERG M. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 943, 944 ; HURLEY A. C. — *Proc. Phys. Soc.*, 1955, **68**, 149.

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE COULOMÉTRIE DYNAMIQUE POUR L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CÉTO-ÉNOLIQUES (*)

par J. E. DUBOIS et W. WALISCH
(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Sarrebruck)

Manuscrit reçu le 7-6-55

Depuis que SZEBELLEDY et SOMOGYI [1] ont mis au point la méthode de « titration coulométrique », celle-ci a subi une extension importante. Elle permet une détermination rapide, précise et éventuellement automatique de quantités minimes de produits, à condition d'obtenir d'une part un rendement électrolytique de 100 % et d'avoir, d'autre part, un indicateur de virage précis pour la titration.

Différents auteurs ont montré au cours de ces dernières années que, dans des conditions définies, la décomposition électrolytique de certains bromures peut donner 100 % de brome, et que ce brome libéré peut servir à une titration coulométrique indirecte. Appliquée au domaine de la chimie organique, cette observation revêt une importance toute particulière due aux grandes difficultés rencontrées pour obtenir des solutions de brome stables pour la titration des doubles liaisons. La méthode coulométrique présente à nos yeux l'avantage de pouvoir fournir l'agent de titration au fur et à mesure de la demande et ainsi d'influencer relativement peu les équilibres labiles dont on cherche à doser l'un des constituants.

Le problème de l'indicateur précis de virage a également trouvé des solutions physiques élégantes et l'on peut utiliser la méthode du « Dead Stop End Point » extrêmement sensible et qui n'implique que l'introduction de deux fines électrodes de platine dans le milieu réactionnel.

Par ailleurs, SCHWARZENBACH et ses collaborateurs [2] ont montré qu'il est possible de réduire fortement l'influence catalytique d'un agent de titration sur l'équilibre céto-énolique, si l'on utilise un *procédé dynamique*. Leur méthode est, du point de vue expérimental, assez longue et une suite de plusieurs titrations chimiques classiques en limite la précision globale qui est difficilement inférieure à 1 %.

Pour calculer les constantes de certains équilibres céto-énoliques par la détermination de la quantité d'énol présente à différents instants et dans des conditions expérimentales variées, nous avons cherché une méthode de dosage de la double liaison, qui soit rapide et s'effectue sans qu'il y ait jamais d'excès de l'agent de titration de manière à éviter les réactions de substitution et les effets de catalyse d'énolisation.

Pour les premiers essais, nous avons étudié la méthode de SCHWARZENBACH, mais nous avons été amenés à en développer une autre, plus rapide et plus précise, la « *méthode de titration coulométrique dynamique* », dont la technique est inspirée de celle de la *coulométrie* mais appliquée, il est vrai, dans des conditions *dynamiques* analogues à celles des auteurs suisses.

Pour les essais préliminaires, nous avons utilisé des solutions de bromure de sodium dans l'alcool méthylique, solvant pour lequel les effets catalytiques qui peuvent modifier la constante de vitesse de l'énolisation, sont faibles [3]. Nous avons constaté qu'au cours de l'électrolyse de HBr et NaBr dans le méthanol, le rendement en brome — calculé par titration à l'aide d'une solution de As_2O_3 — est quantitatif *si la densité de courant à l'anode est faible et si l'agitation est efficace.*

Principe de la mesure (fig. 1) : on introduit à vitesse constante v, par la première ouverture du robinet à trois voies (fig. 1), une solution céto-énolique (x) en équilibre, de concentration c ; et par la deuxième ouverture, une solution de NaBr dans le méthanol. La troisième voie est reliée, par l'intermédiaire d'un capillaire fin, au compartiment anodique (fig. 2) qui est lui-même constitué par un tube capillaire poreux dans lequel se trouve l'anode de platine. A l'extérieur de ce tube se trouve le compartiment cathodique qui contient une solution de NaBr dans le méthanol. En donnant une forme appropriée à l'anode, on arrive à un mélange intime

(*) Méthode utilisable pour l'étude de molécules labiles.

de la solution et du brome libéré par l'électrolyse. Le mélange sort du compartiment anodique par un tube capillaire et rencontre à environ 5 cm de l'anode les deux électrodes de platine indicatrices.

Pour une vitesse d'écoulement constante v de la solution x, il existe une seule intensité i du courant d'électrolyse pour laquelle le brome formé est équivalent à l'énol dans la solution x. Pour déterminer cette valeur particulière i_e, on fait varier progressivement l'intensité de courant à l'aide d'un potentiomètre jusqu'à ce que l'indicateur P marque le terme de la réaction. La constante d'équilibre céto-énolique cherchée peut être calculée à partir de c, v et i_e.

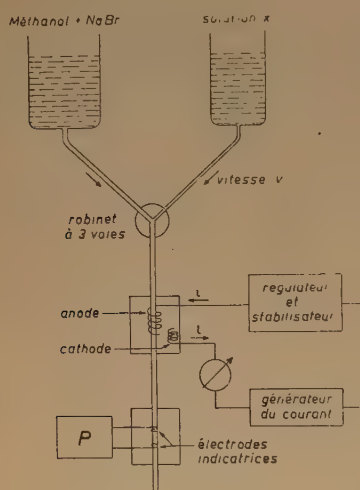


Fig. 1

Appareillage (fig. 2). — Pour obtenir une vitesse d'écoulement constante, nous avons fait circuler la solution à travers un tube capillaire long de 1,5 m. Dans l'installation définitive, nous nous proposons de chasser la solution contenue dans un cylindre vers le robinet à trois voies, au moyen d'un piston se mouvant à vitesse constante. L'anode utilisée pour nos mesures était formée par une spirale en platine à spires très serrées. Nous avons obtenu de cette façon un bon mélange et une vitesse d'agitation élevée, tout en conservant une densité du courant électrique faible. Comme indicateur de brome, nous avons choisi l'appareil à électrodes polarisées P, que nous avons mis au point par ailleurs (4) et qui est basé sur la généralisation de la méthode D.S.E.P. Lorsque l'on se place dans des conditions appropriées (vitesse d'agitation élevée et faible densité du courant de polarisation), cet appareil permet de mesurer, avec une précision suffisante, des variations de concentration de 10^{-6} mole litre^{-1} de brome. Le courant i a été mesuré au moyen d'un ampèremètre de précision. Le courant i_0, proportionnel à la concentration

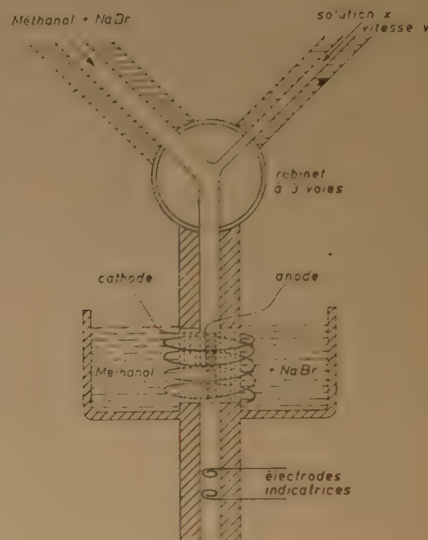


Fig. 2

en brome, minime mais nécessaire pour le fonctionnement de l'appareil indicateur, et dont il faut tenir compte lorsque la concentration en énol est très faible, peut être déterminé au cours d'essais préliminaires ou calculé d'après la sensibilité de l'appareil P et la vitesse d'écoulement v.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Szebelledy L. et Somogyi Z. — *Z. anal. Chemie*, 1938, 112, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400.
(2) Schwarzenbach et collaborateurs. — *Thèses de Doctorat de Fribourg* : Felder E. H., 1944 et Wittwer C., 1947.
(3) Meyer K. H. — *Annalen der Chemie*, 1911, **379**, 212; *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1911, **44**, 2718 ; 1912, **45**, 2843 ; 1914, **47**, 826.
(4) Brevets déposés 1952-1955.
(5) Lingane J. J. — *Electroanalytical Chemistry*. Interscience Publishers New York, London, 1953.
(6) Gauguin R. — *Chim. Anal.*, 1954, **36**, 92.

BIBLIOGRAPHIE

Cours de Physique Industrielle, A. Mondiez. Gauthier-Villars, Paris, 2 tomes de VIII, 684 et 670 p.

L'appellation physique industrielle couvre un domaine assez mal défini et par conséquent assez variable avec les auteurs. Ici on verra qu'elle désigne les applications techniques de la physique et de la physico-chimie aux problèmes de chauffage à faible température et à des problèmes connexes.

La première partie (375 p.), est consacrée aux lois de l'écoulement des gaz et vapeurs et incidemment des liquides dans les canalisations, les orifices, les tuyères, les diffuseurs, les ventilateurs les cheminées et les appareils à jet dans divers cas : écoulement à poids spécifique constant, peu variable ou très variable, avec ou sans échange de chaleur.

La deuxième partie (300 p.), traite de la transmission de la chaleur par conduction, rayonnement et convection en régime permanent (243 p.). De plus et ceci est moins classique les régimes variables sont l'objet de développements assez importants (57 p.), qui conduisent à des résultats intéressants même dans les cas à dessein stylisés qui sont étudiés comme exemples.

Dans la 3e partie (2e tome, 244 p.) est abordée la production de la chaleur à l'aide de combustibles solides, liquides ou gazeux, ce qui conduit à l'étude de la physico-chimie de la combustion (diverses réactions, pouvoirs calorifiques, températures de flammes, air nécessaire, contrôle de la combustion) et à celle des divers types de foyers et des gazogènes.

La 4e partie (413 p.) enfin étudie les utilisations de la chaleur à la production de vapeur dans les divers types de chaudière (97 p.) au chauffage par vapeur, eau chaude ou air chaud (248 p.), enfin au séchage des corps humides (68 p.), 22 pages sont consacrées au chauffage thermodynamique.

Toutes ces questions sont traitées dans l'esprit de la science industrielle, une place importante est donnée à la théorie des phénomènes et cela se justifie par les conséquences pratiques qui en sont tirées. Les lacunes de nos connaissances scientifiques sont mises en évidence de même que les déficiences des formules empiriques qui visent à pallier l'insuffisance de notre information théorique. Quoique la partie technologique ne soit pas négligée, elle ne prend jamais l'aspect d'un catalogue d'appareils. De nombreux tableaux de données numériques facilitent l'emploi des formules. Enfin le lecteur est fréquemment renvoyé à des références bibliographiques souvent récentes en ce qui concerne les développements de questions particulières.

Toutes ces qualités font que l'on déplorera encore plus les quelques lacunes suivantes. D'abord un ouvrage de cette étendue ne sera pas considéré seulement comme un cours mais aussi comme un ouvrage de référence et malgré la présence de tables des matières détaillées (16 p.) un index alphabétique n'eût pas été superflu. C'est ainsi que dans la partie consacrée à l'écoulement des fluides la table des matières pourrait laisser supposer — à tort d'ailleurs — que l'écoulement des liquides n'est pas étudié. Par ailleurs la question du chauffage électrique paraît mériter un peu mieux que l'exécution sommaire qu'elle subit incidemment à propos du chauffage thermodynamique. Il paraît en être de même pour l'évaporation des liquides autres que l'eau et pour le séchage et la cuisson par rayonnement (3 pages seulement). Il est vrai que dans ce domaine en plein développement il était peut-être difficile de dépasser le domaine des principes sans s'exposer à être rapidement démodé.

Malgré ces quelques réserves, l'ouvrage de M. Mondiez doit rendre de grands services aux ingénieurs que leur travail amènera à se mettre au courant des questions de chauffage.

M. T.

Un, deux, trois... l'Infini, par G. Gamow, Professeur de physique théorique à l'Université George Washington, Washington D.-C. Traduit de l'américain par M. Gauzit. Dunod, éditeur, 92, rue Bonaparte, Paris (6e). VI-282 pages, 16× 22, avec 116 illustrations. 1955. Broché, 780 fr.

...Atomes, étoiles et nébuleuses, l'entropie et gênes, comment l'espace est courbe, et pourquoi une fusée se raccourcit, tels sont quelques-uns des sujets pris dans ce nouveau livre du Professeur Gamow, père spirituel du célèbre M. Tompkins qu'il abandonne momentanément à ses destins.

En effet, Gamow, toujours avec humour, met cette fois son lecteur en présence des faits et des théories les plus passionnantes de la science moderne, en dressant, à ce sujet, un tableau général de l'Univers dans ses manifestations microscopiques et macroscopiques, tel qu'il se présente actuellement aux yeux des savants.

Mais l'auteur, bien entendu, a dû choisir ses sujets, qui l'ont été avec le souci d'embrasser rapidement tout le champ de la connaissance scientifique, sans en omettre aucune branche, et aussi selon leur degré d'intérêt. Il a, volontairement, abrégé l'exposé des principaux problèmes du macroscome déjà traités dans « La Création de l'univers ».

Ainsi, en une sorte d'abrégé, avec Gamow, le lecteur simplement curieux jongle avec les nombres, découvre le monde à quatre dimensions et la relativité de l'espace et du temps, parcourt l'échelle des dimensions, bute sur l'énigme de la vie, explore les horizons en expansion, autant de problèmes fondamentaux, largement mais scientifiquement traités, en une fresque qui vaut le meilleur des romans.

Les ions en solution, Interactions et décharges, par René Audubert. Tome I : Equilibres électrochimiques ; tome II : Cinétique électrochimique. 2 vol. brochés 19× 14, 328 pages, 98 figures, 1.400 et 1.200 fr., Presses Universitaires de France, Paris, 1955.

Voici deux nouveaux livres consacrés à la discipline électrochimique, dus à la plume d'un spécialiste tout particulièrement qualifié. Ils auraient pu être réunis en un seul, mais l'auteur a tenu à marquer une certaine autonomie des deux sujets fondamentaux traités et laisser à l'acheteur plus directement intéressé par l'un ou l'autre la possibilité de limiter son acquisition.

Le premier tome est consacré aux aspects d'ordre statique qui conditionnent les propriétés fondamentales des solutions électrolytiques. Après un bref rappel du comportement général des électrolytes, trois chapitres essentiels sont respectivement consacrés aux électrolytes faibles, aux électrolytes forts et à l'hydra-

tation des ions. Le lecteur est supposé posséder déjà une certaine culture et l'auteur a d'ailleurs publié antérieurement des exposés plus élémentaires. C'est ainsi que, à propos des électrolytes faibles, il se propose tout de suite de rattacher les constantes d'acidité à des considérations de structure, montrant tous les services qu'est susceptible de rendre la théorie électrostatique des liaisons, donnant de nombreuses courbes des énergies potentielles d'ionisation. La théorie des intéractions ioniques est traitée à propos des électrolytes forts, par approximations successives, avec le meilleur esprit critique. Les traitements sont étendus aux systèmes dispersés et aux électrolytes colloïdaux, avec mention des apports personnels de l'auteur. C'est également en toute objectivité qu'est exposé le délicat problème de la solvatation des ions et de la détermination des degrés d'hydratation ; de nombreuses théories sont présentées, en particulier celle de E. Darmois.

Le deuxième tome a pour objet les aspects d'ordre dynamique dans leur manifestation fondamentale du phénomène de la surtension. Après quelques données classiques sur la surtension, on trouvera un exposé détaillé des bases de la théorie moderne à laquelle le nom de l'auteur est si directement associé, de ses résultats principaux dans les champs d'application les plus variés. Le tracé des courbes d'énergie potentielle est ici encore tout spécialement analysé, à la lumière des nombreux travaux de l'auteur et de ses collaborateurs. Une place importante est faite à la théorie de la décharge de l'ion hydrogène à l'état de proton, due à G. Sutra et E. Darmois. Un chapitre est réservé au potentiel électrocinétique et l'ouvrage s'achève sur les services rendus par la théorie de la surtension pour la compréhension de maints phénomènes, en particulier des électroréductions et des électrooxydations.

Ces publications nouvelles de l'auteur seront utiles tout à la fois aux théoriciens et aux praticiens de l'électrochimie. Car, si l'auteur s'est attaché à analyser en détail la genèse et les développements des théories, il a le souci constant de ne jamais perdre le contact avec les faits ; il insiste tout spécialement sur les moyens qui permettent d'atteindre les valeurs des grandeurs souvent abstraites que font intervenir les théories et dont le sens profond n'est pas encore toujours compris, telles que les énergies d'activation et les coefficients de transfert.

G. E

ÉCHANGES DES IONS ARGENT ENTRE DU BROMURE D'ARGENT ET UNE SOLUTION DE BROMURE ALCALIN SATURÉE EN ARGENT

par Mlle A. M. VENET et J. POURADIER

(Communication n° 1702-V des Laboratoires de Recherches de la Société KODAK-PATHÉ)

Manuscrit reçu le 24-1-55

RÉSUMÉ

Un cristal d'halogénure d'argent en équilibre avec une solution saturée évolue continuellement et échange des ions avec cette solution. On a étudié les échanges d'ions argent qui se produisent entre du bromure d'argent et une solution de bromure de potassium saturée en complexes bromoargentiques.

Cette étude précise l'influence de :

— la concentration de la solution de bromure alcalin;

— la température.

Le mécanisme de cet échange d'ions est discuté.

Introduction.

La surface d'un cristal d'halogénure d'argent en équilibre avec une solution saturée n'est pas inerte, mais évolue continuellement et échange des ions avec la solution. Des ions argent provenant d'un cristal passent à chaque instant dans la solution, y restent un temps plus ou moins long puis se fixent sur d'autres cristaux dans lesquels ils pénètreront par diffusion lente. Cet échange continu entre la phase solide et la solution a lieu, que l'halogénure d'argent soit en suspension dans une solution de nitrate d'argent ou dans une solution d'un halogénure alcalin saturée en argent.

Le premier cas a été étudié par plusieurs auteurs ([1-4]) et le mécanisme en est bien connu. Au contraire, les échanges d'ions argent entre un précipité d'halogénure et une solution d'halogénure alcalin saturée en complexes argent-halogénure n'ont jamais, à notre connaissance, été étudiés.

Ce sont eux cependant qui interviennent lors de la précipitation et de la maturation des émulsions photographiques.

Mise au point de la technique opératoire.

Pour étudier les échanges d'ions entre un précipité et une solution en équilibre avec ce précipité, il est nécessaire de « marquer » certains ions, ceux de la solution par exemple. La différenciation peut être réalisée aisément en utilisant une solution d'un sel d'argent radioactif (^{110}Ag) et en préparant le bromure d'argent à partir d'argent non radioactif.

Lorsque le bromure d'argent est mis en suspension dans la solution, l'interface solide-liquide est traversée par deux courants d'ions de sens contraires :

a) des ions radioactifs qui passent de la solution dans le cristal ;

b) en quantité équivalente, des ions argent non radioactifs qui quittent le cristal.

L'augmentation de la radioactivité du bromure d'argent renseigne sur la quantité d'argent échangé.

La concentration de l'argent dissous sous forme de complexes bromo-argentiques dans une solution de bromure alcalin est toujours faible ([5]) et, au fur et à mesure de l'expérience, la solution s'appauvrit en argent radioactif et s'enrichit en argent inactif. Il eut été possible, dans l'interprétation des résultats, de tenir compte de la variation de composition, mais nous avons préféré maintenir artificiellement constante la composition de la solution. A cet effet, on a dispersé dans la solution une masse importante de bromure d'argent radioactif. La surface totale du bromure d'argent auxiliaire étant considérablement plus grande que celle du bromure d'argent utilisé pour les mesures d'échange la solution est toujours saturée en argent radioactif et le pourcentage des ions radioactifs dans la solution saturée en argent reste constant.

Dans ces conditions, il y a en suspension dans le liquide deux bromures d'argent dont les fonctions sont différentes :

a) le bromure d'argent initialement non radioactif dont l'évolution de l'activité renseigne sur les quantités d'argent échangé ;

b) le bromure d'argent radioactif ajouté en grande quantité pour maintenir constante la composition de la solution.

Les deux bromures étant à l'instant initial en équilibre avec la solution, la concentration de celle-ci reste constante.

Afin de pouvoir séparer les deux bromures d'argent au moment des mesures, il est nécessaire qu'ils soient sous des formes différentes. Le bromure d'argent auxiliaire devant avoir une grande surface est constitué par des cristaux de quelques microns de diamètre et est obtenu par précipitation. Le bromure d'argent servant aux mesures est préparé par électrolyse d'une solution d'acide bromhydrique en utilisant des électrodes plates d'argent.

Le brome libéré à l'anode attaque l'argent et il se forme une couche de bromure d'argent qui adhère au métal sous-jacent.

La plaque d'argent recouverte des deux côtés et sur le pourtour d'une couche de bromure d'argent est ensuite plongée dans la solution radioactive après avoir été mise en équilibre avec une solution bromo-argentique de même concentration, mais non marquée. Les échanges ont lieu sur toute la surface. Pour mesurer la quantité d'argent radioactif fixée par le bromure d'argent, on place cette plaque sur un compteur β.

Seules les particules β émises par la face au contact de la fenêtre du compteur sont comptées, celles provenant de l'autre face étant arrêtées par l'argent. Afin de n'avoir pas à tenir compte des bords qui pourraient apporter des perturbations, le diamètre des plaques d'argent est nettement plus grand que celui de la fenêtre du compteur.

Il est à remarquer que l'argent 110 émet des particules β d'énergie très variable. Le rendement du compteur étant fonction, pour les particules de faible énergie, de l'épaisseur de bromure d'argent traversé, on a arrêté lors des mesures tous les rayons β de faible énergie en interposant entre le compteur et la plaque de bromure d'argent une feuille d'aluminium.

Nous avons utilisé du bromure d'argent « âgé » afin que les échanges ne soient pas perturbés par des réorganisations éventuelles de la surface ou des variations de la surface spécifique. Cependant, il est impossible de garantir que les cristaux n'évoluent pas légèrement si les expériences sont trop prolongées. C'est pourquoi nous n'avons laissé la plaque de bromure d'argent, initialement inactive, que quelques heures au contact de la solution radioactive. Nous avons ainsi déterminé la vitesse d'échange sur des cristaux dont les caractéristiques sont connues. Mais de ce fait, nous avons du abandonner la détermination de la constante de vitesse suivant la méthode classique.

Préparation de la solution radioactive.

L'argent radioactif est obtenu par activation pendant trois mois de nitrate d'argent « pur pour analyses » dans la pile atomique de Châtillon (Zoé). Le sel radioactif est dissous dans de l'eau distillée, agité avec du papier filtre pour agglomérer l'argent colloïdal formé pendant l'irradiation et filtré. Afin d'éliminer les produits étrangers provenant de réactions secondaires, on précipite l'argent à l'état de chlorure, le redissout dans de l'ammoniaque et filtre la solution. Après évaporation partielle de l'ammoniac, on reprécipite l'argent par addition de bromure de potassium.

Le bromure d'argent est lavé plusieurs fois, puis mis en suspension dans une solution 0,2 M de BrK et agité pendant 12 heures à 20° pour vieillir les cristaux. Après vieillissement, le précipité est filtré, lavé et séché à l'obscurité.

Des prises d'essais du bromure d'argent ainsi préparé sont placées dans un flacon contenant une solution de bromure de potassium de titre convenable et agitées dans un thermostat à la température à laquelle seront effectuées les mesures d'échange. La durée de cette agitation est conditionnée par la nécessité de saturer les solutions en argent et d'après les essais préliminaires, il faut, dans les conditions opératoires adoptées, agiter pendant 48 heures au moins.

Préparation du bromure d'argent.

Un disque d'argent de 30 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, tenu d'un côté par une tige amovible, est plongé dans une solution d'acide bromhydrique M/3. Ce disque est relié au pôle positif d'une batterie de 2,5 volts tandis que l'autre pôle est relié à travers un rhéostat à une électrode d'argent plongeant également dans la solution.

Le brome libéré à l'anode attaque l'argent qui se recouvre d'une couche de bromure d'argent adhérente au métal. L'électrolyse est arrêtée lorsque la couche de bromure d'argent a une épaisseur d'environ 0,3 millimètre.

L'électrode est ensuite placée dans une solution concentrée de bromure de potassium préalablement saturée en argent et l'ensemble est maintenu 24 h. à 70° pour permettre au bromure d'argent de se réorganiser et d'atteindre sont état stable.

Technique opératoire.

On introduit dans les flacons de 250 cm³, 8 grammes de bromure d'argent radioactif et 200 cm³ d'une solution titrée de bromure de potassium. Ces flacons sont fixés sur un agitateur rotatif placé dans un

thermostat à eau et agités pendant 48 heures au moins. Cette agitation maintient les cristaux de bromure d'argent en suspension et la solution se sature en argent.

Lorsque la saturation est réalisée, on introduit rapidement dans chaque flacon un disque de bromure d'argent non radioactif et on le fixe au bouchon à l'aide de la tige amovible. Ainsi maintenu, le disque de bromure d'argent reste suspendu dans la solution et ne touche pas le verre du flacon.

On replace les flacons dans le thermostat et poursuit l'agitation. Au bout d'un temps, on prélève un flacon et enlève rapidement le disque de bromure d'argent. Celui-ci est lavé plusieurs fois avec de l'eau et séché à l'étuve.

Après refroidissement, le disque est placé sur un compteur β, la face lisse qui ne porte pas le dispositif de fixation de la tige amovible étant au contact de la fenêtre du compteur.

L'activité est mesurée en interposant une feuille d'aluminium entre le disque de bromure d'argent et le compteur.

Le compteur β utilisé est un compteur cloche muni d'une fenêtre de mica de 2,3 mg/cm².

Etalonnage de l'argent marqué.

L'activité spécifique de l'argent radioactif utilisé, diminuant au cours des essais, il est nécessaire de tenir compte de cette décroissance et de corriger les activités mesurées.

La mesure directe de la radioactivité de l'échantillon de BrAg soumis aux expériences donne une valeur proportionnelle à la quantité d'argent échangé. Afin de pouvoir déterminer cette dernière, il est nécessaire d'étalonner l'argent radioactif.

Un poids connu de bromure d'argent radioactif est dissous dans une solution de thiosulfate de sodium contenant de la gélatine. Des volumes variables de cette solution sont ensuite étalés sur la face supérieure de disques d'argent identiques à ceux utilisés dans les essais. Après figeage et séchage, on détermine la radioactivité de chaque disque en opérant suivant la technique utilisée pour les mesures d'échange. Les différents essais ont montré qu'aux erreurs expérimentales près, l'activité β est proportionnelle à la masse d'argent déposée par unité de surface. Il est donc possible, dans le cas des disques de bromure d'argent utilisés pour les mesures d'échange, de relier l'activité β mesurée au poids d'argent échangé

Résultats expérimentaux.

a) *Mesure de la vitesse.*

Quelles que soient les conditions expérimentales, la quantité d'argent radioactif passant de la solution dans le bromure d'argent croît avec la durée de contact. Quelques courbes types sont représentées sur la figure 1. L'allure de toutes ces courbes est la même : la pente, maximum à l'origine, décroît lorsque le système évolue.

Au début, lorsque le bromure d'argent vient d'être plongé dans la solution radioactive, l'interface est traversée par le flux d'argent radioactif passant de la solution dans le solide et par le flux équivalent mais de sens contraire d'argent non radioactif provenant du bromure d'argent. Dans ces conditions, l'augmentation de l'activité du bromure d'argent est proportionnelle à la quantité d'argent qui diffuse dans chaque sens à travers l'interface, quantité qui n'a pas été modifiée quand on a remplacé les ions ^{108}Ag par des ions ^{110}Ag, puisque le système était en équilibre à l'origine. La pente à l'origine des courbes de la figure 1 peut donc chiffrer la vitesse d'échange, celle-ci étant exprimée, dans la suite de ce travail, en milligrammes d'argent qui traversent une surface d'un centimètre carré en une heure.

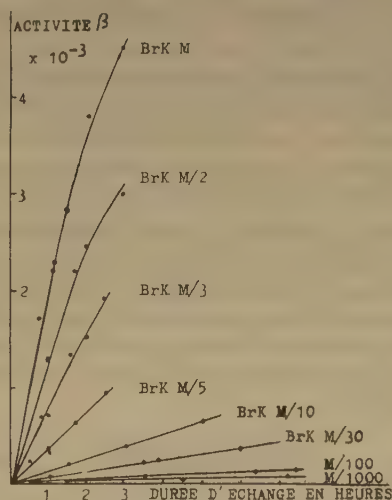


Fig. 1.

Au fur et à mesure que l'expérience se poursuit, le bromure d'argent s'enrichit en argent radioactif et une partie de celui-ci est réentraînée vers la solution par la diffusion dans le sens solide-liquide. Ceci explique que l'augmentation d'activité par unité de temps diminue lorsque le système évolue.

b) *Influence de la concentration de la solution BrK sur la vitesse.*

La solubilité de l'argent dans une solution d'un bromure alcalin dépend de la concentration de cette solution. Lorsque la concentration du bromure augmente, la solubilité de l'argent commence par décroître, passe par un minimum, puis croît rapidement ([6], [7]). L'augmentation de la solubilité est due à la formation des complexes $Br_3Ag^{-(2)}$ et $Br_5Ag^{-(4)}$ ([5]). La concentration en bromure alcalin correspondant au minimum dépend de la température ; elle est d'environ 2.10^{-4} M à 20° ([6]) et de 6.10^{-4} M à 50° ([7]).

Il nous a été impossible d'effectuer des mesures reproductibles avec des solutions dont la teneur en argent est très faible, car les vitesses d'échange dans ces conditions sont presque nulles et les résultats sont perturbés par des phénomènes secondaires. La solubilité des ions argent dans une solution de bromure alcalin étant d'autant plus grande que la température est plus élevée ([5]), la concentration en bromure de potassium au-dessus de laquelle il nous a été impossible de travailler a varié en raison inverse de la température.

Les résultats correspondant à trois températures sont reportés en coordonnées logarithmiques sur la figure 2, où les abscisses représentent la concentration en bromure de potassium et les ordonnées la vitesse d'échange.

On voit, d'après ces courbes, que dans le domaine où l'argent en solution est combiné sous forme d'ions complexes, la vitesse d'échange croît avec la concentration en bromure de potassium, c'est-à-dire avec la teneur de l'argent en solution.

Il est à remarquer que dans ce domaine de concentration en BrK, la solubilité de l'argent à toutes les températures étudiées croît approximativement comme le carré de la concentration des ions bromure, alors que la vitesse d'échange varie plus lentement, la dérivée des courbes de la figure 2 étant toujours inférieure à 1,6.

c) *Influence de la température sur la vitesse.*

D'après la figure 2, pour une concentration donnée en bromure de potassium, la vitesse d'échange augmente avec la température. En fait, les échanges étudiés mettent en jeu des ions argent complexés ou non et leur solubilité dans une solution d'un bromure alcalin dépend de la température. Il a donc paru utile de comparer les résultats à égalité de teneur en argent dans la solution. Cette comparaison est d'autant plus intéressante que dans les domaines de concentrations en BrK et de températures étudiés, la presque totalité de l'argent en solution est combinée à l'état de $Br_3Ag^{-(2)}$ ([5]). L'interprétation des résultats serait plus difficile si un autre sel d'argent avait coexisté en quantité appréciable.

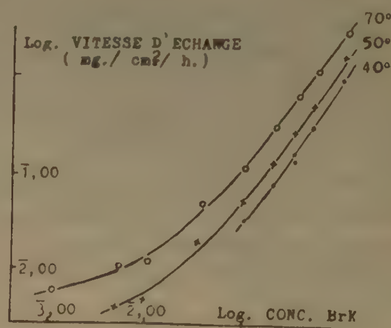


Fig. 2.

La solubilité de l'argent dans les solutions de BrK a été déterminée à toutes les températures étudiées d'après les données d'une étude précédente ([5]).

Sur la figure 3, on a reporté en coordonnées logarithmiques les vitesses d'échange en fonction de la concentration en argent dissous. Dans ce système de représentation à chaque température, correspond une courbe distincte, ce qui prouve que la concentration en argent de la solution n'est pas le seul facteur qui conditionne la vitesse d'échange. A égalité de teneur en argent, une élévation de température favorise les échanges.

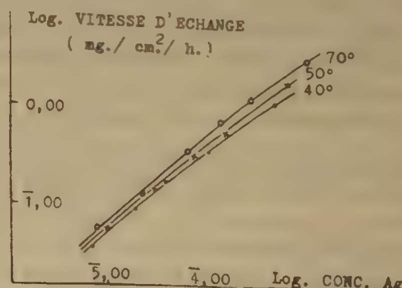


Fig. 3.

Les chaleurs d'activation calculées d'après les résultats de la figure 3 sont comprises entre 2.800 et 4.000 calories ; les valeurs les plus élevées étant obtenues aux concentrations les plus fortes.

Discussion et conclusions.

Les échanges d'ions entre une solution et des cristaux font intervenir :

a) les échanges à l'interface solide-liquide ;

b) la diffusion à l'intérieur du cristal des ions provenant de la solution.

Les deux phénomènes se succédant, le plus lent régit la cinétique.

Les divers auteurs qui ont étudié les échanges d'ions argent entre une solution de nitrate d'argent et des cristaux d'halogénure d'argent en suspension, ont montré que, dans ces conditions expérimentales, la vitesse d'échange est déterminée par la vitesse de diffusion au sein des cristaux. La couche extérieure d'un cristal d'halogénure d'argent plongé dans une solution de nitrate échange très rapidement ses ions argent avec la solution. Si celle-ci renferme de l'argent marqué, le cristal est enrobé d'une couche d'argent radioactif en équilibre avec la solution. Les ions marqués de cette couche diffusent ensuite lentement vers l'intérieur et au bout d'un certain temps, fonction des dimensions du cristal, l'argent marqué est réparti uniformément entre la solution et les cristaux.

Si ce mécanisme s'appliquait aux échanges entre du bromure d'argent et une solution des complexes bromo-argentiques, la surface du disque de bromure d'argent utilisé dans nos essais devrait échanger rapidement ses ions argent avec la solution. La couche extérieure des cristaux aurait donc toujours la même composition, quelle que soit la concentration de la solution en contact. La vitesse de diffusion à l'intérieur du cristal étant dans ce cas conditionnée uniquement par les caractéristiques du cristal, la vitesse d'échange devrait être indépendante de la composition de la solution.

Cette déduction n'est pas confirmée par l'expérience puisqu'il a été montré ci-dessus que la vitesse d'échange varie considérablement avec la concentration de l'argent en solution. On est donc conduit à admettre que lorsque le bromure d'argent est en suspension dans une solution saturée de complexes bromo-argentiques, le phénomène qui impose sa vitesse est l'échange à l'interface cristal/solution.

Toutefois, les quantités échangées pendant une heure peuvent intéresser une épaisseur de l'ordre de 6 μ, soit 1.000 mailles élémentaires. Donc, le phénomène superficiel n'est pas le seul. La différence de comportement entre les halogénures d'argent en suspension dans les solutions bromo-argentiques d'une part, et les solutions de nitrate d'argent d'autre part, tiennent à ce que dans le premier cas la vitesse de diffusion à l'intérieur du cristal est plus grande que la vitesse d'échange à l'interface alors que c'est le contraire dans le second cas.

Dans le cas des solutions des complexes bromo-argentiques, la presque totalité de l'argent en solution est complexée et la proportion des ions libres est d'autant plus faible que la concentration en bromure soluble est plus élevée. En conséquence, il est probable que l'argent quittant la solution pour pénétrer dans la phase solide est fourni par les complexes bromo-argentiques et non par les ions argent libres.

Deux mécanismes de transfert peuvent être envisagés :

a) les ions complexes sont constamment en équilibre avec leurs ions constitutifs et, à chaque instant, certains d'entre eux se dissocient tandis que d'autres se forment aux dépens des ions libres de la solution. Les ions argent libérés au voisinage d'un cristal traversent la couche double d'ions absorbés qui entoure le cristal et atteignent ce dernier. La traversée de la couche double par l'ion Ag^+ doit être facile puisque celle-ci, constituée par du bromure de potassium adsorbé sur la surface du cristal, a son armature négative au contact du solide et son armature positive rejetée vers la solution ;

b) on peut également supposer que les ions complexes ayant un moment dipolaire important peuvent déplacer partiellement le bromure de potassium adsorbé normalement sur le bromure d'argent et se fixer sur la surface des cristaux de bromure d'argent. Dans ces conditions, l'échange pourrait se faire directement entre des ions du réseau cristallin et ceux du complexe adsorbé.

Il n'est d'ailleurs pas exclu que ces deux mécanismes interviennent simultanément. Le fait qu'il est impossible dans l'état actuel de la question de préciser ce point empêche de déterminer quel est celui des processus élémentaires qui pourrait imposer sa vitesse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Langer A. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 320, 1943, **11**, 11.

(2) Zimen K. E. — *Arkiv. Kemi, Stockholm*, 1946, A **23**, 16 ; *Bristol Phot. Conférence*, 1950, 53.

(3) Murin A. N. — *Proc. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1950, **74**, 65.

(4) Schweitzer G. K. et Nehls J. W. — *J. Phys. Chem.*, 1951, **55**, 215.

(5) Pouradier J., Venet A. M. et Chateau H. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 375.

(6) Vouk V. B., Kratohvil J. et Tezak B. — *Arkiv kem.*, 1953, **25**, 219.

(7) Sheppard S. E., Ballard A. et Moyse A. — Cité par Mees C. E. K., *The Theory of the Photographic Process*, Revised Edition, The MacMillan Company, New-York, 1954, 7.

FONCTION D'ACIDITÉ DANS LES MÉLANGES D'EAU ET D'ÉTHYLÈNE DIAMINE

par ROBERT SCHAAL

(Laboratoire de Chimie IV PCB, 11, rue Pierre-Curie, Paris)

Manuscrit reçu le 6-4-55

SOMMAIRE

En vue de l'étude de l'ionisation d'acides très faibles, nous avons établi dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine une fonction d'acidité permettant d'évaluer des pK allant jusqu'à 19.

I. GÉNÉRALITÉS

Il est nécessaire d'utiliser un solvant moins acide que l'eau, pour les acides très faibles qui ne peuvent être étudiés en solution aqueuse par la méthode cryoscopique, soit parce que leur solubilité insuffisante dans les mélanges salins ne permet pas des mesures assez précises d'abaissements de température, soit parce que leurs constantes d'ionisation sont inférieures à 10^{-15}.

Comme dans l'étude des bases faibles, on peut envisager d'employer des solvants basiques ou inertes, et de tracer les courbes de titrages des acides faibles à l'aide d'une base très forte. Cependant, la nature de ces composés complique le problème : il n'est pas possible d'employer comme agent de titrage une base forte « type soude et potasse », car ces produits sont solides et très peu solubles dans les solvants non aqueux.

Les méthodes physiques sont plus limitées : l'électrométrie est difficilement utilisable, car il n'existe qu'une seule électrode indicatrice d'ions H^+, qui fonctionne à peu près correctement dans les solvants fortement basiques (et encore sans donner des potentiels reproductibles) : c'est l'électrode d'antimoine, avec laquelle Moss, ELIOTT [50] purent doser des phénols en solution dans l'éthylène diamine. Ni l'électrode en verre, ni les électrodes à quinhydrone et à chloranile ne fonctionnent dans les solvants basiques.

Aucune électrode indicatrice d'ions H^+ n'est actuellement réversible et reproductible dans un tel milieu et, en conséquence, nous n'avons aucune donnée sur les potentiels normaux des acides très faibles. Les quelques travaux effectués dans des solvants basiques ont eu pour but le dosage des acides très faibles ; seuls, BROCKMANN et MEYER [51] utilisèrent très récemment la méthode potentiométrique, pour déterminer le nombre d'acidités de polynitrobenzènes ; mais ce travail ne donne aucun renseignement sur les valeurs des constantes d'ionisation.

Nous avons essayé de résoudre ces difficultés en employant, d'une part la spectrographie qui s'était déjà révélée plus précise que l'électrométrie pour les bases faibles et, d'autre part, le solvant lui-même en tant que base forte, dont nous avons pu faire varier la basicité par simple mélange avec l'eau.

Choix du solvant.

Le solvant organique doit alors réunir un certain nombre de conditions :

a) sa basicité doit être aussi forte que possible ;

b) il doit être miscible à l'eau, en toutes proportions, et ses propriétés physiques doivent en être très proches de façon que les mélanges de ces deux solvants ne présentent pas de propriétés anormales, et soient utilisables spectrographiquement.

Les solvants qu'il est possible de choisir dans ces conditions sont peu nombreux, tout au moins s'il s'agit de produits dont les propriétés ont été étudiées avec précision, et dont les principaux sont : soude, potasse, amines aliphatiques, hydrazine, pyridine, éthylènediamine. Nous avons choisi l'éthylènediamine, en raison de ses diverses propriétés qui en font un très bon solvant pour l'étude des acides très faibles.

Propriétés de l'éthylènediamine.

L'éthylènediamine $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ ressemble à l'eau, avec laquelle elle donne un hydrate $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2, H_2O$ contenant 23 % en poids d'eau ; la plupart de ses propriétés physiques en sont voisines (température d'ébullition, température de cristallisation, densité, etc.).

Propriétés physiques de l'éthylènediamine :

	Anhydre	Hydrate
Temp. cristallisation ...	+ 8°5	+ 10°
Temp. ébullition	116°5	118°5
Densité 25°	0,891 g/cm³	0,962 g/cm³
Viscosité 25°	1,725	
Conductivité	9.10^{-8} mho	
Chaleur vaporisation	11 Kcal/mole	

Cette valeur de la chaleur de vaporisation indique une association considérable à l'état liquide et un net caractère polaire.

L'éthylènediamine est un bon solvant pour nombre de substances organiques et minérales ; le perchlorate de potassium y est même un peu plus soluble que dans l'eau, mais, en général, la solubilité des sels minéraux y est un peu moins forte. Elle forme, avec beaucoup de sels, des solvates qui ressemblent aux hydrates et qui sont beaucoup plus stables que les solvates similaires donnés par les monoamines aliphatiques telles que la butylamine. Les mesures de conductibilité effectuées par PUTNAM et KOBE ([52]) sur des solutions de ces sels montrent qu'ils sont assez fortement dissociés.

La constante diélectrique de l'éthylène diamine est égale à 12, ce qui est relativement fort pour un solvant organique, et plus élevé que celle des amines monoamines. Elle constitue une des bases organiques les plus fortes (à l'exception des hydroxydes d'ammonium quaternaires), car ses pK (au sens de BRÖNSTED) sont :

$$pK_1 = 10,17$$
$$pK_2 = 7,49$$

Abstraction faite de ses propriétés basiques, sa réactivité à froid sur la plupart des fonctions organiques est nulle, sauf pour les cétones et les esters avec lesquels nous avons eu des difficultés. Mais, comme tous les solvants fortement basiques, elle absorbe très rapidement le gaz carbonique de l'atmosphère.

De plus, les mélanges d'eau et d'éthylènediamine présentent, dans l'ensemble, les mêmes caractéristiques ; les moins concentrés en éthylènediamine possèdent encore un pouvoir solvant appréciable et, sauf pour quelques crypto-phénols très encombrés, nous n'avons presque jamais été gênés par l'insolubilité des produits étudiés.

En résumé, l'éthylènediamine présente, sur les autres solvants basiques, les avantages suivants :

1. soude, potasse : fort pouvoir solvant, viscosité beaucoup plus faible ;

2. monoamines aliphatiques : température d'ébullition plus élevée, voisine de celle de l'eau, constante diélectrique plus forte ;

3. hydrazine : réactivité beaucoup plus faible vis-à-vis des différents produits étudiés ;

4. pyridine : basicité beaucoup plus forte.

Purification du solvant.

L'éthylènediamine est vendue commercialement à l'état d'hydrate à 77 % et depuis peu en solution à 85 %. Ces deux formes sont suffisamment pures pour qu'une bonne distillation fractionnée les transforme en solvant de qualité spectroscopique. Cependant, l'hydrate à 1 H_2O correspond à un mélange azéotropique, de point d'ébullition 118°5 et l'on ne peut préparer l'éthylènediamine anhydre que par un traitement plus compliqué.

Pour préparer des solutions de titre inférieur à 76 %, il suffit de purifier par distillation fractionnée le solvant commercial, en ne prenant que la fraction passant à 118°-118°5 (90 % environ du solvant brut), et en opérant à l'abri du gaz carbonique de l'air. On obtient, dans ces conditions, un solvant dont l'absorption est aussi faible que celle de l'eau jusqu'à 2.400 Å [où l'éthylènediamine présente une bande. BALDWIN ([53])], et dans lequel on peut donc atteindre la bande benzénique. Cependant, si la rectification est mal conduite, il peut rester une impureté absorbante qui gêne les mesures vers 2.600-2.700 Å.

Préparation de l'éthylènediamine anhydre.

Pour passer de l'hydrate d'éthylènediamine au solvant anhydre, la méthode la plus pratique consiste à la chauffer en présence de potasse pure en pastilles (500 g pour 1 litre), à 60° C, pendant 2 heures. La potasse ne tarde pas à se dissoudre, et le liquide se sépare en deux couches, couche inférieure aqueuse, couche supérieure organique de titre plus fort que 95 %. On distille la couche supérieure que l'on recueille sur sodium. On porte au reflux pendant 1 heure, en présence de sodium (nous n'avons jamais constaté la formation d'un sel de sodium de l'éthylènediamine) et l'on distille soigneusement. Presque tout le liquide passe entre 116 et 116°5 et est parfaitement transparent jusqu'à 2.400 Å ; son titre, obtenu par un dosage avec de l'acide chlorhydrique, est compris entre 99,6 et 100 %.

Remarque. — Dans la suite de ce travail, nous désignerons l'éthylènediamine par l'abréviation « ETD ».

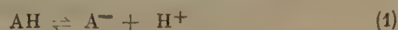
II. FONCTION D'ACIDITÉ

Principe des mesures d'acidité dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine ([54]).

En vue de la détermination des constantes d'ionisation, on adopte, en général, pour les activités, la définition suivante : les coefficients d'activité tendent vers 1 dans les solutions aqueuses diluées, l'activité se confondant alors avec la concentration.

Lorsque l'on utilise un solvant autre que l'eau, les coefficients d'activité ne tendent pas vers l'unité, même dans des solutions très diluées ; si donc *on garde l'état de référence précédent par rapport à l'eau*, les valeurs des constantes d'ionisation thermodynamiques sont indépendantes du milieu utilisé comme solvant.

Si l'on considère maintenant deux acides de même type, se dissociant suivant les réactions :



$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad (1)$$



$$BH \rightleftharpoons B^- + H^+ \qquad (2)$$

leurs pK thermodynamiques sont définis par les relations :

$$pK_1 = -\log \frac{[H^+]\,[A^-]}{[AH]}$$

$$pK_2 = -\log \frac{[H^+]\,[B^-]}{[BH]}$$

les crochets représentant les activités. En ajoutant ces deux acides à deux solutions de même acidité, de telle manière que l'acidité de ces solutions ne varie pas par l'introduction des prises d'essai, en employant par exemple des solutions-tampon de concentration beaucoup plus grande que celle des acides (Dans notre travail, les concentrations des acides sont de l'ordre de 10^{-5}, dans des mélanges concentrés en ETD) on peut alors écrire :

$$pK_2 - pK_1 = \log \frac{[A^-]}{[AH]} - \log \frac{[B^-]}{[BH]}$$

soit, en remplaçant les activités par les concentrations et en faisant apparaître les coefficients d'activités :

$$pK_2 - pK_1 = \log \frac{(A^-)}{(AH)} - \log \frac{(B^-)}{(BH)} - \log \frac{f_{B^-} \cdot f_{AH}}{f_{BH} \cdot f_{A^-}}$$

Il se trouve que, dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine, le terme en $\log \frac{(A^-)}{(AH)} - \log \frac{(B^-)}{(BH)}$ déterminé expérimentalement reste *pratiquement constant* lorsque l'acidité varie, et qu'il en est de même si l'on remplace l'un des deux acides par un troisième : cela n'est possible que si le terme en log f est négligeable, c'est-à-dire si le rapport des quatre coefficients d'activité est voisin de 1.

La figure 13 représente les variations de $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ α étant le coefficient d'ionisation $\left(\text{pour un acide AH, } \alpha = \frac{A^-}{A^- + AH}\right)$, en fonction de la concentration en ETD des mélanges utilisés, ces variations sont représentées par des courbes *parallèles* et de plus *quasi-rectilignes*, ce qui n'est possible, comme nous l'avons vu précédemment, que si ce terme en log f est pratiquement nul.

Définition de la fonction d'acidité H.

Mais le fait que ces variations sont représentées par des droites impose que le rapport :

$$\frac{f_{B^-} \cdot f_{AH}}{f_{BH} \cdot f_{A^-}}$$

soit égal à l'unité pour tous les acides utilisés, et donc que le rapport :

$$\frac{f_{A^-}}{f_{AH}}$$

soit identique pour tous les acides de même type.

L'acidité d'un mélange d'eau et d'ETD ne dépend pas de l'indicateur servant à la mesurer, et représente une propriété caractéristique de ce mélange, comme le pH pour une solution-tampon. On peut attribuer à cette acidité le terme : fonction d'acidité (H), par analogie avec celle que HAMMETT ([14]) détermina dans les mélanges d'eau et d'acide sulfurique (H_0) pour des bases du type :



$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$

La fonction d'acidité H représente la capacité, pour une solution d'éthylènediamine dans l'eau, de prendre un proton H^+ à un acide neutre du type :



$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+.$$

exactement comme le pK représente la capacité, pour un acide en solution dans l'eau, de donner un proton.

Cette fonction H est indépendante de l'acide servant à son établissement, puisqu'en employant plusieurs de ces acides nous avons déjà vu que l'on arrivait à la même valeur, pourvu que l'acide soit du même type.

Elle n'est pas identique au pH, mais s'y identifie lorsque la concentration en ETD des mélanges diminue, et tend vers zéro.

Par définition, la fonction d'acidité est reliée à l'activité de l'ion H^+ par la relation :

$$H = -\log\left([H^+] \cdot \frac{f_{A^-}}{f_{AH}}\right)$$

Sa détermination expérimentale est basée sur la relation suivante, obtenue en combinant les équations précédentes :

$$H = pK + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

et consiste, pour un acide de pK connu, à la détermination du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$ pour différents mélanges d'eau et d'ETD, par une méthode physico-chimique précise.

Méthode expérimentale de détermination du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$

Nous avons toujours employé la méthode spectroscopique pour déterminer le rapport des concentrations de l'ion et de la molécule neutre.

Cette méthode est basée sur le fait que, lorsqu'un acide se dissocie suivant la réaction $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, l'ion A^- et la molécule AH présentent presque toujours des spectres d'absorption différant non seulement par l'intensité, mais aussi par la position des maxima d'absorption, et ceci dans des régions de longueurs d'onde utilisables (2.500 à 10.000 Å). Une telle ionisation produit, le plus souvent, un effet bathochrome c'est-à-dire un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, et la mesure du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$ est d'autant plus précise que les spectres de ces deux formes sont plus différents.

a) *Appareillage.* — Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon, qui permet d'opérer entre 2.100 et 10.000 Å, avec une bande passante relativement fine (10 Å en moyenne). Cet appareil donne, pour chaque longueur d'onde, le rapport $\frac{I_0}{I}$ et la densité optique $d = \log \frac{I_0}{I}$, déterminés par rapport à une cuve de référence contenant le solvant utilisé. Les cuves étaient en quartz à faces soudées, car celles collées, même avec de l'araldite, ne résistaient pas à l'emploi de solvant fortement basique ; ces cuves étaient fermées par un couvercle, de façon à ce qu'il fût possible de travailler à l'abri du gaz carbonique, et également d'éviter la détérioration de l'appareil par les vapeurs corrosives.

b) *Calculs du pK.* — La détermination des concentrations à partir des densités optiques suppose que la loi de Beer :

$$\log \frac{I_0}{I} = k_m \cdot c \cdot e$$

s'applique (k = coefficient d'absorption, c = concentration, e = épaisseur en centimètres).

Les mesures ont donc été effectuées, de préférence à des longueurs d'onde correspondant à des maxima assez aplatis, en utilisant des fentes aussi fines que le permet la sensibilité de l'appareil : dans ces conditions, nous avons toujours vérifié l'application de cette loi.

Pour un mélange en proportion quelconque de deux constituants (ion et molécule neutre), la loi de Beer s'écrit :

$$\log \frac{I_0}{I} = (k_m . c_m + k_1 . c_1)\, e$$

soit, en densité optique, et en posant :

$$\alpha = \frac{c_{ion}}{c_{ion} + c_{molécule}}$$

$$d_{mélange} = \alpha . d_{1\,\text{ion } A^-} + (1 - \alpha)\, d_{m\,\text{molécule AH}}$$

d'où :

$$\alpha = \frac{d - d_m}{d_1 - d_m}$$

La formule habituelle :

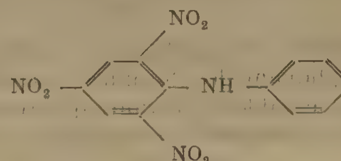
$$pK = -\log K = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

s'écrit alors :

$$pK = pH - \log \frac{d - d_m}{d_1 - d}$$

c) *Application en solution aqueuse.* — Nous allons décrire un exemple de mesure spectrophotométrique d'une constante d'ionisation en solution aqueuse, en choisissant un composé sur la faible acidité duquel nous n'avons trouvé aucune référence bibliographique.

Picrylaniline (trinitro 2,4,6 diphénylamine).



Ce corps se présente sous forme de cristaux rouges, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acétone, F = 180°.

A partir d'une solution de réserve (50 mg dans 50 cm³ d'acétone), solution colorée en jaune, on prépare successivement un certain nombre de mélanges avec des solutions-tampons de pH connus, de la manière suivante.

Dans 10 cm³ du tampon, on ajoute 0,1 cm³ de la solution de picrylaniline à l'aide d'une micro-

pipette. La petite quantité de ce corps (5.10^{-5}), très faible par rapport au tampon (10^{-1}), n'influe pas sur le pH du tampon.

Pour chacun de ces mélanges, on trace le spectre d'absorption, sous une épaisseur de 1 cm de solution (fig. 1).

d) *Mode opératoire : mélanges eau-ETD.* — La même méthode est applicable dans ce cas, mais les solutions-tampons sont remplacées par des mélanges d'eau et d'ETD, dont la fonction d'acidité, analogue au pH, varie avec la concentration de cette base.

Les solutions ont été préparées par pesée, à partir

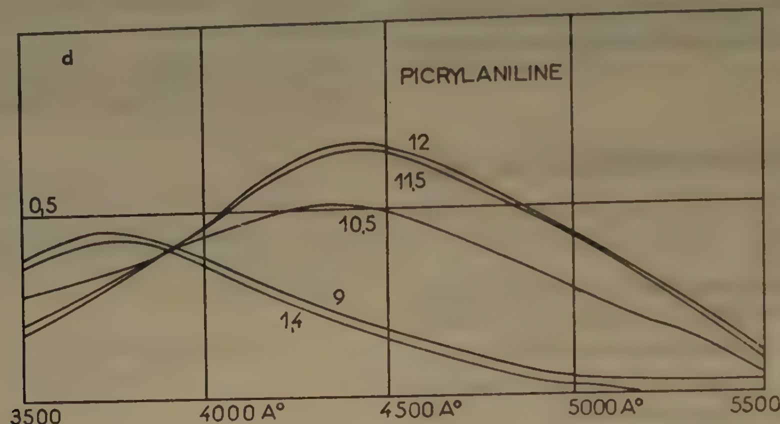


Fig. 1.

Tous les spectres d'absorption passent par un même point situé vers 3.900 Å, ce qui signifie que la molécule et l'ion ont, pour cette longueur d'onde, même coefficient d'absorption. L'existence d'un tel point « isobestique » permet d'affirmer la présence de ces deux seules formes dans tous les mélanges.

Il existe un maximum d'absorption pour λ = 4.400 Å, à laquelle nous avons effectué les mesures du coefficient d'ionisation. Pour cette longueur d'onde, les densités optiques extrêmes, correspondant aux solutions très acides et aux solutions très basiques, sont :

$$d_m = 0,185$$
$$d_i = 0,660$$

et correspondent à la molécule et à l'ion à l'état pur. En appliquant les formules précédentes, on peut dresser le tableau suivant, qui représente les variations du coefficient d'ionisation, en fonction du pH :

pH	d	α	pK
4,00	0,185	0	—
6,84	0,185	0	—
9,20	0,222	0,079	10,26
10,00	0,319	0,395	10,20
10,55	0,500	0,662	10,21
11,55	0,643	0,960	10,17
12,00	0,660	1,000	—
13,00	0,660	1,000	—

La valeur du pK de la picrylaniline est de 10,20.

d'une solution à 76 % en ETD, correspondant à l'hydrate, et par mélange avec la quantité calculée d'eau décarbonatée. Leur composition a été vérifiée par pesée précise d'un gramme de solution, dilution à 50 cm³, et titrage par HCl (N). Dans la suite de ce travail, *les titres % sont toujours exprimés en grammes d'éthylènediamine anhydre pour* 100 *grammes de solution.*

Ces solutions sont conservées à l'abri de l'air, dans des flacons à bouchons rodés et renouvelées tous les mois, car elles jaunissent, et leur fonction d'acidité diminue avec le temps.

Les différents composés étudiés ont été dissous soit dans l'alcool absolu, soit dans l'acétone, suivant leurs solubilités propres. Dans toutes les mesures, on fit toujours une prise d'essai de 0,1 cm³ de la solution de réserve du composé pour 10 cm³ du mélange basique utilisé. La quantité d'alcool ou d'acétone introduite dans ce mélange est faible, et nous avons vérifié qu'elle n'en faisait pas varier la fonction d'acidité, en effectuant une prise d'essai double de 0,2 cm³.

Choix de composés pour l'établissement de la fonction H.

Pour établir la fonction H, il est nécessaire de disposer d'une série de corps dont les constantes d'acidité soient régulièrement espacées, de telle

manière que les différents domaines d'ionisation se recouvrent partiellement : chacun des composés n'étant pas encore totalement ionisé lorsque le suivant commence à s'ioniser à son tour. Ils doivent être très stables en solution, aussi bien à l'état de molécule neutre qu'à l'état d'ion, et ils doivent présenter, sous les deux états, un spectre très différent, afin que les mesures soient très précises.

Nous avons alors choisi des dérivés nitrés, car l'ionisation de ces dérivés s'accompagne d'un profond changement de répartition électronique, qui rend les spectres d'absorption de la molécule et de l'ion très différents. De cette manière, dans le domaine où s'effectue l'ionisation, la moindre variation de la valeur de H du solvant entraîne une variation importante de la densité optique du mélange.

De plus, c'est dans le spectre visible, entre 3.500 et 6.000 Å, que se produit le changement d'absorption qui accompagne l'ionisation, et cette région permet des mesures très précises.

Parmi tous les composés étudiés, nous avons choisi, pour l'établissement de la fonction H :

— dinitro-3,6 carbazole ;
— cyanure de *p*-nitrobenzyle ;
— dinitro-2,4 diphénylamine ;
— nitro-3 carbazole ;
— dinitro-2,4 aniline ;
— dinitro-1,3 benzène.

puis, nous avons calculé, en fonction de la concentration du mélange en ETD, le coefficient d'ionisation α, et la fonction $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$.

Tous ces composés ont été étudiés dans les mêmes conditions :

— solution de réserve : 50 mg/50 cm³ alcool ou acétone ;
— ETD ⟶ 0,1 cm³ solution de réserve pour 10 cm³ mélange ;
— cuve ⟶ $e = 1$ cm.

Etude de l'absorption de ces composés dans les mélanges eau-ETD.

Dinitro-3,6 *carbazole*. — Ce corps se présente sous forme de paillettes jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, solubles dans le nitrobenzène. Nous l'avons préparé à partir du carbazole par nitration dans l'acide acétique, selon la méthode de ZIERSCH ([55]), suivie de recristallisations dans le nitrobenzène (F = 338-340°).

Il donne un ion coloré, dont le maximum, situé vers 4.900 Å, est assez plat, ce qui permet de bonnes mesures. Les spectres d'absorption de la molécule et de l'ion se coupent en un point isobestique vers 3.700 Å, et toutes les courbes représentatives des mélanges intermédiaires passent par ce point. Il n'existe donc que deux formes en présence : A^- et AH.

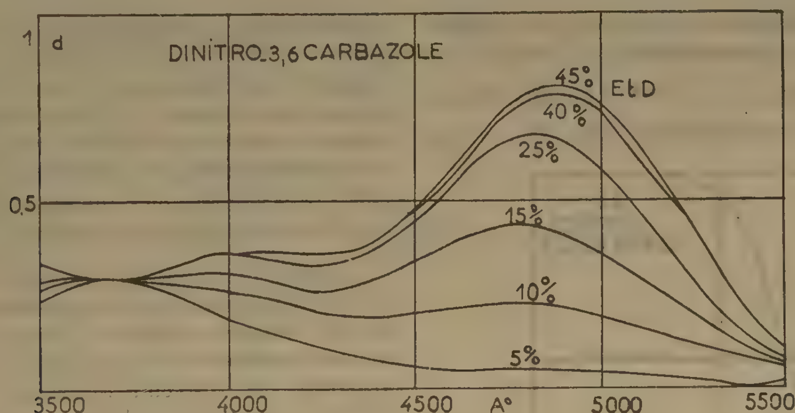


Fig. 2.

La plupart de ces composés ont été préparés par nos soins ; leur purification a été effectuée par plusieurs recristallisations, poursuivies jusqu'à l'obtention d'un coefficient d'absorption constant.

Pour chacun d'entre eux, nous avons déterminé les spectres correspondant à la molécule, à l'ion, ainsi qu'à une série de mélanges intermédiaires ;

Ce composé est très peu soluble, même dans l'acétone ; dans les solutions d'ETD à moins de 5 % en poids, il précipite aux concentrations utilisées (10^{-4} à 10^{-5}).

La figure 2 représente les spectres obtenus dans des solutions d'ETD, de concentrations différentes. A partir d'un titre de 40 %, le coefficient d'absorption ne varie plus : il représente celui de l'ion à l'état pur.

Cependant, si la concentration en ETD augmente, les spectres subissent un petit déplacement latéral dû au changement de milieu. Comme le maximum est très arrondi, il n'influe pas sur les mesures, et il n'est pas nécessaire d'effectuer une correction pour en tenir compte. D'autre part, l'ionisation s'effectue, dans ce cas, entre 5 et 30 % d'ETD, soit sur 25 % en poids environ : cette différence entre ces deux milieux extrêmes n'est pas suffisante pour produire, par effet de milieu, un changement notable des coefficients d'absorption dans le domaine d'ionisation.

Pour ce composé, la densité optique correspondant à la molécule nonionisée est nulle, et la densité optique de l'ion est forte (0,920), de sorte que les calculs du coefficient d'ionisation se simplifient :

$$\alpha = \frac{d}{d_1}$$

Les variations du coefficient d'ionisation et de $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ sont représentées sur le tableau suivant :

La figure 3 représente la variation du coefficient d'ionisation avec la concentration en ETD.

Cyanure de p-*nitrobenzyle.* — Ce corps se présente sous forme de cristaux blancs (F = 118°), et a été préparé selon la méthode de Spitzer [56]. La détermination de sa constante d'ionisation a été effectuée par Stearns et Wheland [27] avec une grande précision (pK = 13,43) en solution aqueuse ; ces auteurs n'ont pu l'utiliser en solution alcoolique en présence d'éthylate de sodium, par suite de sa grande fragilité en milieu basique.

Nous avons pu, cependant, effectuer des mesures sans être gêné par cette décomposition, en opérant à l'abri de l'air ; l'ionisation de ce composé est parfaitement réversible et régulière, et la densité optique des solutions ne commence à varier qu'après un certain temps (1/4 d'heure dans les conditions de travail) ; la solution alcoolique de réserve jaunit en quelques jours.

% ETD	5	9,5	12	15	20	25	31	37,5	41,5
d	0,09	0,190	0,238	0,389	0,690	0,830	0,910	0,920	0,920
α	0,098	0,206	0,259	0,423	0,750	0,905	0,990	1,00	1,00
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	— 0,965	— 0,585	— 0,458	— 0,160	— 0,475	+ 0,960	—	—	—

L'ionisation du dinitro-3,6 carbazole est à moitié effectuée pour une concentration de 16,5 % en ETD. La fonction $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ varie à peu près linéairement avec cette concentration (fig. 19), et ce résultat est très important, car il nous permettra d'établir la fonction d'acidité de ces mélanges avec précision.

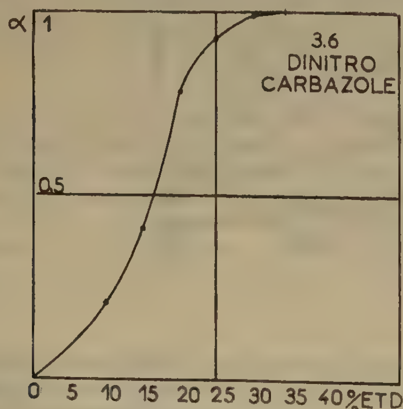


Fig. 3.

Les spectres d'absorption sont plus compliqués que ceux du corps précédent, et nous avons été conduit à admettre que ce corps possède deux ionisations successives, et fonctionne dans l'éthylènediamine comme un diacide, ce qui ne change rien à l'établissement de la fonction d'acidité H, la molécule étant neutre, et l'ion monovalent. Ces spectres sont représentés sur la figure 4.

Jusqu'à des concentrations de l'ordre de 35 % en ETD, il existe un point isobestique vers 3.900 Å, où la molécule acide et l'anion monovalent ont même coefficient d'absorption. Au-dessus de 35 % apparaît un nouveau maximum plus aigu (λ = 5.400 Å) au lieu de 4.800 Å, et les spectres sont nettement différents ; ils passent alors par un point situé à 4.750 Å, où toutes les nouvelles courbes se coupent. Le coefficient d'absorption de ce deuxième point isobestique représente le coefficient du premier ion à l'état pur.

Nous avons donc effectué les mesures du coefficient d'ionisation pour cette longueur d'onde, de manière à ne pas être gêné par la deuxième ionisation. En fait, Stearns et Wheland avaient choisi la longueur d'onde de 4.400 Å pour leur étude qui ne pouvait

être perturbée dans cette zone. Le tableau suivant représente ces variations :

% ETD	5	10	15	20	25	30	35	40
d	0,025	0,045	0,150	0,265	0,490	0,615	0,695	0,710
α	0,035	0,063	0,212	0,372	0,691	0,866	0,980	1,00
$\text{Log}\ \frac{\alpha}{1-\alpha}$	—	— 1,12	— 0,58	— 0,228	+ 0,361	+ 0,790	—	—

Le coefficient d'ionisation est égal à 0,5 pour % ETD = 22,5.

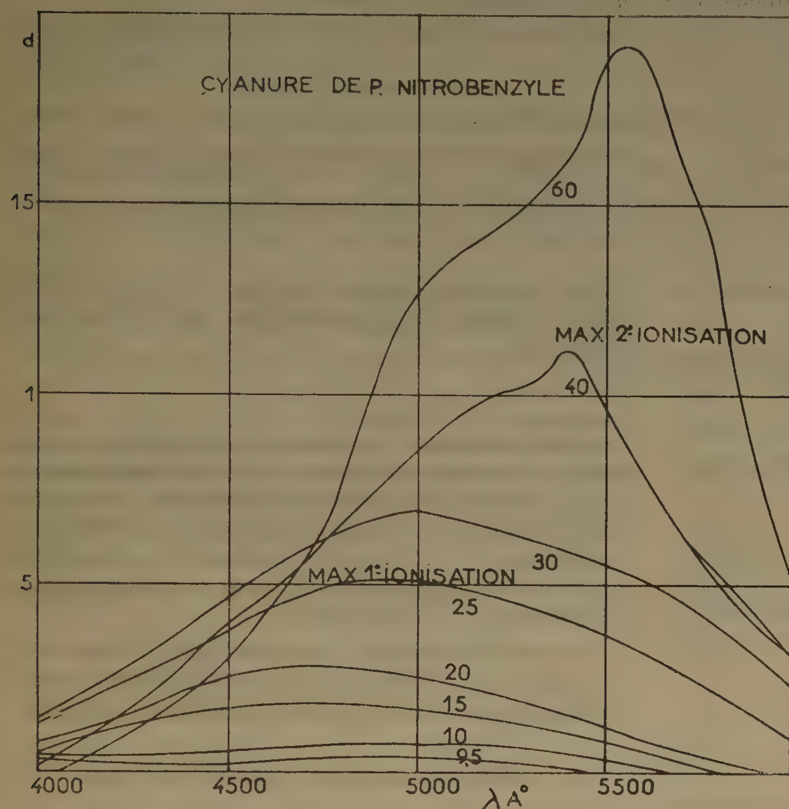


Fig. 4

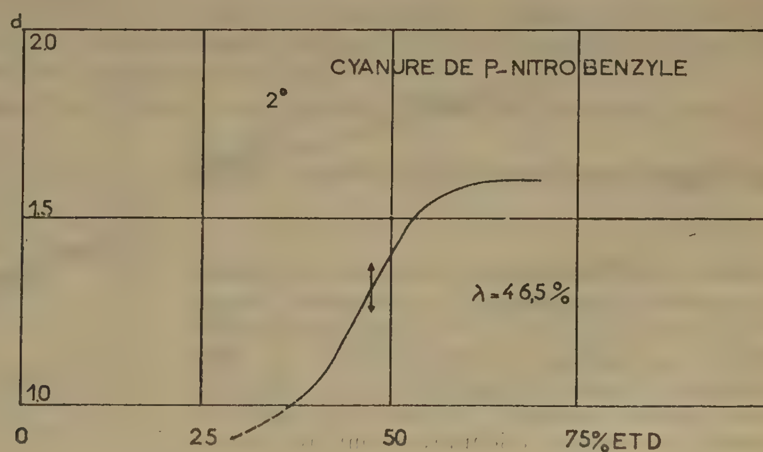


Fig. 5.

Pour l'anion divalent, il est impossible de choisir une longueur d'onde où l'on puisse mesurer l'ionisation de ce deuxième ion en l'absence du premier ; au maximum (λ = 5.400 Å), on ne peut préciser la concentration en ETD pour laquelle le premier ion est formé. D'après la forme de la courbe, $d = f$ (% ETD) (fig. 5), à λ = 5.400 Å, on peut fixer cependant un ordre de grandeur pour cette deuxième ionisation (47 % environ).

Dinitro-2,4 *diphénylamine.* — Ce corps se présente sous forme de paillettes rouges, solubles dans l'alcool, l'acétone, insolubles dans l'eau et les milieux peu basiques. Ce produit commercial a été purifié par recristallisations dans l'alcool.

Les spectres obtenus dans les différents mélanges d'eau et d'ETD sont très caractéristiques :

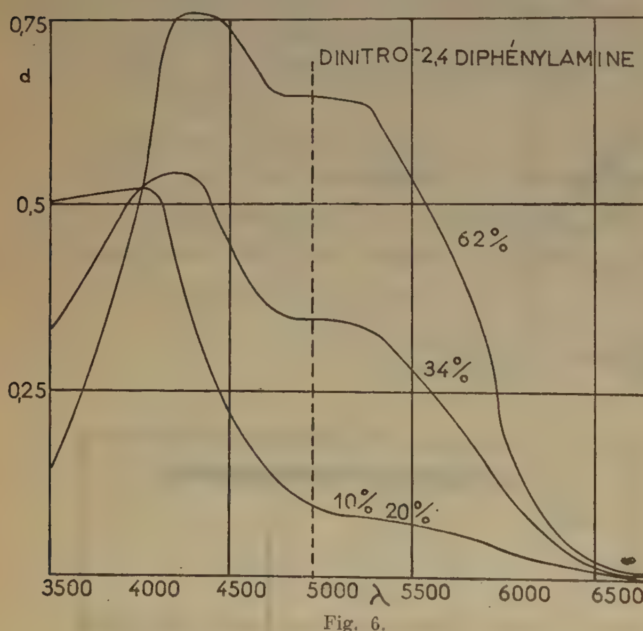


Fig. 6.

Sur la figure précédente, nous avons représenté les spectres correspondant à la molécule (10 et 20 %), à l'ion (62 %), et à un mélange intermédiaire (34 %), correspondant pratiquement à la demi-ionisation. Ils sont très différents, et la dinitro-2,4 diphénylamine constitue *un très bon indicateur* d'acidité. Les mesures d'ionisation sont très précises au milieu d'un palier presque horizontal (λ = 4.950 Å), et il existe un point isobestique presque parfait (λ = 4.050 Å), qui montre que l'effet de milieu dû au changement de solvant est faible, et peut être négligé.

Les variations du coefficient d'ionisation sont régulières, en fonction de la concentration en ETD ; la molécule neutre présente, à la longueur d'onde utilisée pour les mesures, une petite absorption, et les calculs suivants ont été effectués en prenant d_m = 0,085 et d_i = 0,640.

% ETD	15	20	25	30	35	40	45	50	60	65
d	0,085	0,090	0,123	0,210	0,320	0,475	0,555	0,590	0,635	0,640
α	0	0,020	0,085	0,240	0,440	0,670	0,830	0,910	0,980	1,000
$\text{Log} \frac{\alpha}{1-\alpha}$	—	—	— 1,08	— 0,50	— 0,102	+ 0,308	0,688	1,02	—	—

La dinitro-diphénylamine est donc à moitié ionisée, lorsque la concentration en ETD atteint 36,75 %.

Nitro-3 *carbazole.* — Nous avons préparé ce corps selon la méthode de MORGAN ([57]), par nitration du dérivé nitrosé, suivie d'une dénitrosation. Il se présente sous forme de cristaux jaunes, recristallisables dans l'alcool. F = 215°. Cette méthode de préparation est la seule qui permette d'obtenir le composé nitré en position — 3, à l'état pur.

En solution en milieu très basique, il donne une coloration rouge intense, alors que le dérivé N-acétylé ne change pas de couleur dans les mêmes conditions.

Les spectres d'absorption sont les suivants

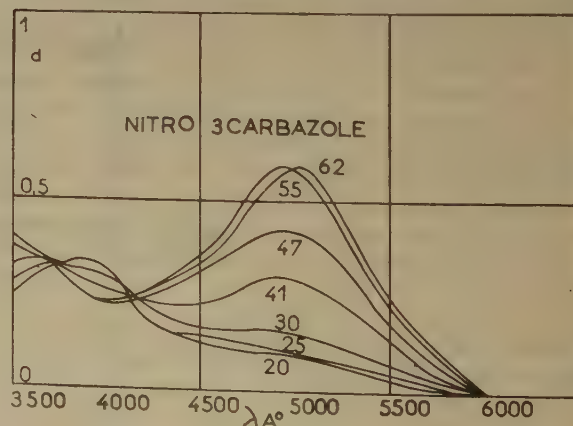


Fig. 7.

Ils présentent deux points isobestiques vers 3.740 Å et 4.140 Å, et un maximum très net à 4.950 Å, longueurs d'onde que nous avons choisie pour effectuer les mesures : la molécule non dissociée donne une coloration jaune, et son coefficient d'absorption n'est pas nul à 4.950 Å. Les calculs du coefficient d'ionisation ont été effectués en prenant $d_m = 0{,}120$ et $d_i = 0{,}600$.

% ETD	20	25	31	36	41	47	53	71,5
d	0,130	0,145	0,170	0,260	0,305	0,425	0,552	0,600
α	0,025	0,052	0,086	0,185	0,386	0,635	0,900	1,00
$\text{Log} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	—	—	— 0,95	— 0,62	— 0,2	+ 0,41	+ 0,95	—

Le nitro-3 carbazole est à moitié ionisé pour % ETD = 43.

Dinitro-2,4 *aniline*. — Ce composé se présente sous forme de cristaux jaunes verdâtres, recristallisables dans l'alcool (F = 180°). La solution de réserve est colorée en jaune, et devient rouge intense, et dans l'ETD, ce corps constitue un très bon indicateur.

Les spectres d'absorption présentent deux points isobestiques, et deux maxima ; les différences d'absorption entre les courbes extrêmes sont grandes. (fig. 8).

Les mesures ont été effectuées au maximum ($\lambda = 5.450$ Å), où la molécule non ionisée présente une absorption nulle. Le tableau suivant donne les variations du coefficient d'ionisation qui est égal à 0,5 pour une concentration en ETD de 50 %.

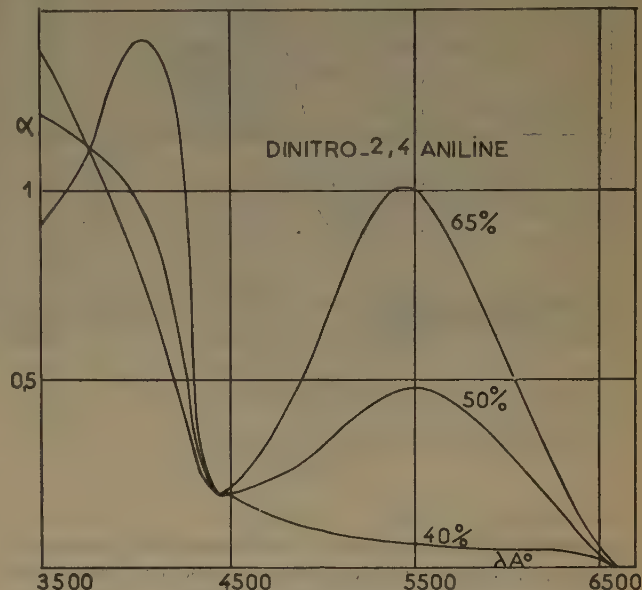


Fig. 8. →

% ETD	35	40	45	50	55	60	70
....	0,040	0,090	0,180	0,485	0,670	0,900	1,00
α	0,040	0,090	0,180	0,485	0,670	0,900	1,00
$\text{Log} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	—	— 0,95	— 0,455	— 0,025	+ 0,308	+ 0,95	—

Dinitro-1,3 *benzène*. — Ce corps se présente sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'alcool en donnant une solution incolore (F = 89°). En milieu fortement basique, la solution se colore très fortement en rouge, et ce composé constitue un très bon indicateur d'acidité.

Les spectres d'absorption montrent que l'ion présente un maximum à 5.500 Å, où nous avons effectué les mesures du coefficient d'ionisation (fig. 9).

Les variations de ce coefficient ont été calculées en prenant $d_m = 0$ et $d_i = 1{,}120$. Pour une concentration en ETD de 60 %, α est égal à 0,5 (tableau suivant).

% ETD	45	50	55	60	65	70	75	92
d	0,04	0,107	0,240	0,550	0,900	1,000	1,100	1,120
α	0,03	0,094	0,210	0,450	0,800	0,894	0,980	1,000
$\text{Log} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	—	— 1,04	— 0,54	0	0,55	0,925	—	—

Etablissement de la fonction d'acidité H.

Les résultats indiqués dans le paragraphe précédent permettent d'établir une fonction d'acidité, et d'attribuer une valeur fixe de cette fonction à chaque mélange d'eau et d'ETD. Le procédé utilisé consiste

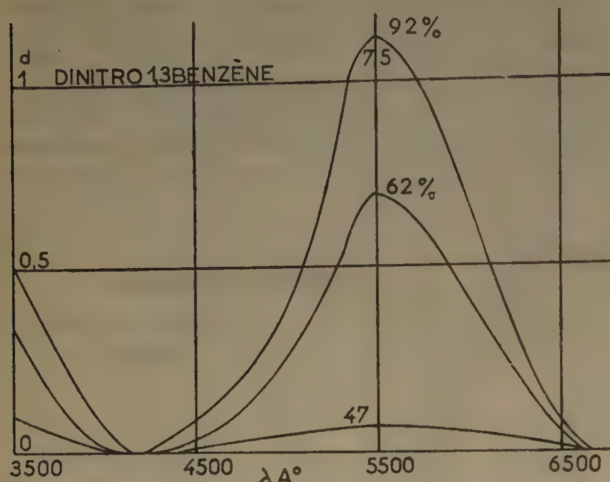


Fig. 9.

à remonter dans l'échelle d'acidité, des solutions aqueuses aux solutions concentrées en éthylènediamine, en utilisant le recouvrement partiel des domaines d'ionisation des différents composés.

Raccordement de la fonction H au pH.

D'après sa définition, la fonction H n'est pas identique au pH, mais tend vers cette quantité lorsque la concentration en ETD diminue : on peut admettre qu'au-dessous de 5 % H et pH sont confondus. Donc, pour raccorder la fonction H au pH, nous avons employé deux méthodes, qui se recoupent parfaitement :

1. *Méthode directe.* — Elle consiste à déterminer directement l'activité des ions hydrogènes dans des solutions aqueuses diluées d'éthylènediamine, à l'aide d'une électrode d'hydrogène. Les différences de potentiel ont été mesurées sur un potentiomètre électronique, à 0,2 mV près, et la cellule : électrode d'hydrogène-électrode au calomel était maintenue à 20° C ± 0,1 dans un thermostat à air. C'est précisément à cette température qu'ont été effectuées également les mesures spectrophotométriques, la température du laboratoire étant elle-même maintenue à 20° ± 0,5 par un thermostat.

Valeurs du pH de solutions d'éthylènediamine.

% ETD	pH
0,025	10,45
0,25	11,02
0,50	11,21
1,00	11,41
2,50	11,90
5,00	12,03

2. *Méthode indirecte.* — Comme l'éthylènediamine est une base moyennement forte, le pH de ses solutions n'est pas trop élevé, ce qui permet de comparer des composés étudiés en solution aqueuse (en présence de soude par exemple). Nous avons choisi le cyanure de *p*-nitrobenzyle dont le pK a été soigneusement déterminé par Stearns et Wheland [27] en solution aqueuse (pK = 13,43). Cette valeur a été utilisée également par Deno [28] et concorde parfaitement avec nos mesures d'activité d'ions hydrogène. La fonction H est ainsi raccordée au pH avec précision.

Fonction d'acidité H.

Pour l'établissement de cette fonction, il est très utile de représenter sur une même figure (fig. 10) (*) les différentes fonctions log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ de chaque composé décrit. Ces fonctions sont pratiquement linéaires et permettent de déterminer de proche en proche (en suivant les pointillés) des valeurs de H voisines de 18. Chaque fois que les droites étaient assez voisines, nous avons effectué ces calculs en plusieurs points et nous avons pris la moyenne des résultats.

En solution aqueuse, le domaine d'ionisation habituel (10 et 90 %) s'étend sur 1 unité pH, de chaque côté du pK : (pH = pK ± 1). Dans les mélanges d'éthylènediamine et d'eau, le même domaine (2 unités H) correspond à une variation de 25 % de la concentration.

(*) *Remarque.* — Cette fonction a pu être prolongée ultérieurement un peu plus haut ; c'est pourquoi nous avons porté les valeurs obtenues pour la picramine.

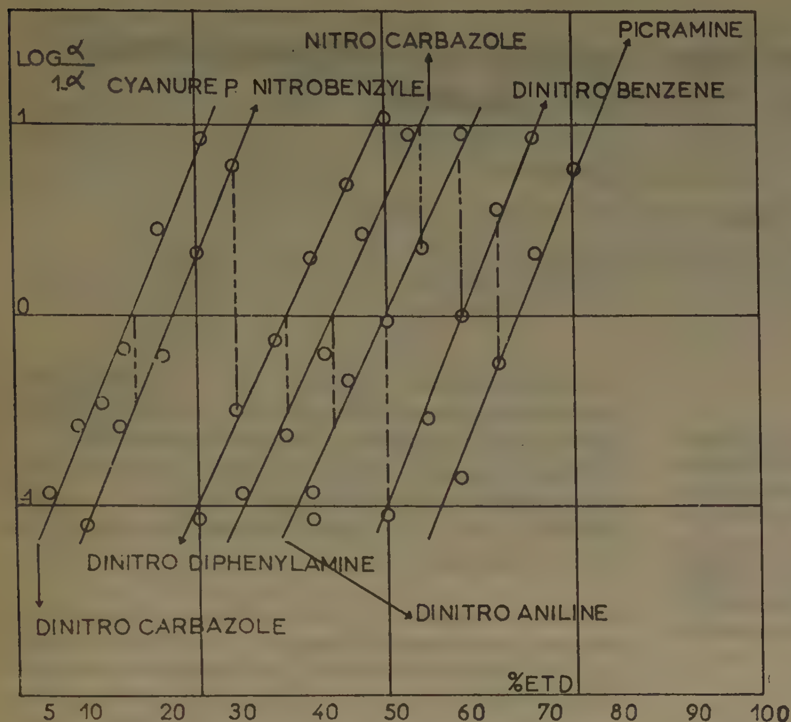


Fig. 10.

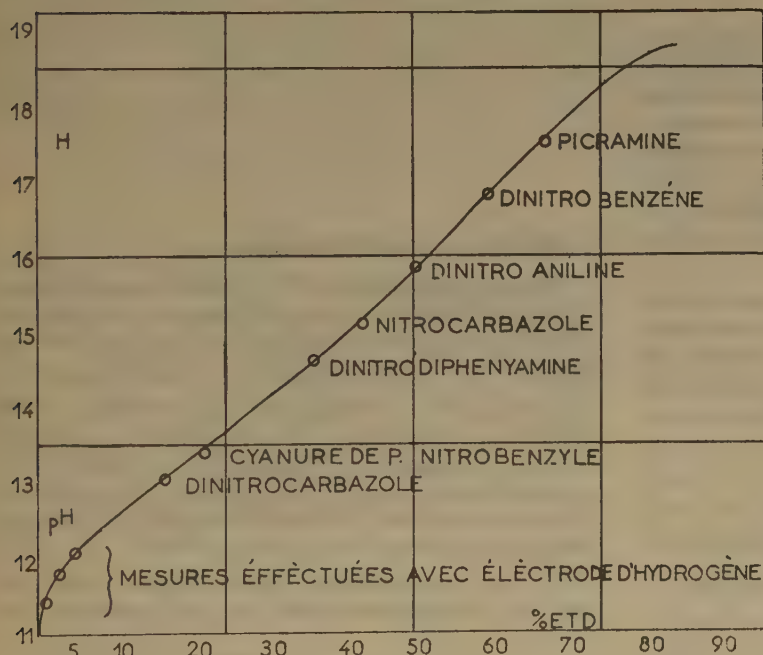


Fig. 11.

La fonction H présente les valeurs suivantes :

% ETD	H
5	12,03
10	12,50
20	13,30
30	14,05
40	14,90
50	15,80
60	16,80
70	17,80

La courbe représentative de la fonction H (fig. 11) est presque linéaire dans sa partie moyenne, avec une concavité peu accentuée, tournée vers les hautes valeurs de H.

Les différents composés ayant servi à l'établissement de la fonction, ont les pK suivants :

Dinitro-3,6 carbazole	13,05
Cyanure de *p*-nitrobenzyle ..	13,45
Dinitro-2,4 diphénylamine....	14,65
Nitro-3 carbazole	15,10
Dinitro-2,4 aniline..........	15,80
Dinitro-1,3 benzène	16,80

Précision obtenue sur la fonction d'acidité H.

La précision diminue légèrement lorsque la valeur de H augmente, puisque toutes les erreurs commises sur les composés de référence utilisés s'additionnent ; néanmoins, en raison des recoupements, nous estimons pouvoir situer pour le dinitrobenzène la limite maximum de l'erreur vers 0,1 unité H, ce qui équivaut à environ 1 % en poids de la concentration en ETD, correspondant à une demi-ionisation.

La bibliographie paraîtra dans un mémoire ultérieur.

APPLICATIONS DE LA FONCTION D'ACIDITÉ DES MÉLANGES D'EAU ET D'ÉTHYLÈNE DIAMINE

par Robert SCHAAL

(Laboratoire de Chimie IV PCB, 11, rue Pierre-Curie, Paris)

Manuscrit reçu le 6-4-55

SOMMAIRE

La fonction d'acidité dans les mélanges d'eau et d'éthylène-diamine a permis de mesurer pour la première fois d'une manière précise, de très faibles acides de pK compris entre 13 et 19. Elle a pu être appliquée au problème de l'acidité des polynitrobenzènes, qu'elle a contribué à résoudre.

Ses limitations sont plus d'ordre expérimental que d'ordre théorique : son application n'est limitée que par la méthode de mesure (spectrophotométrie), qui ne peut elle-même s'employer que si les acides étudiés présentent une absorption dans le visible ou l'ultra-violet.

La formule qui a permis d'établir la fonction d'acidité peut être écrite de la manière suivante :

$$pK = H - \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

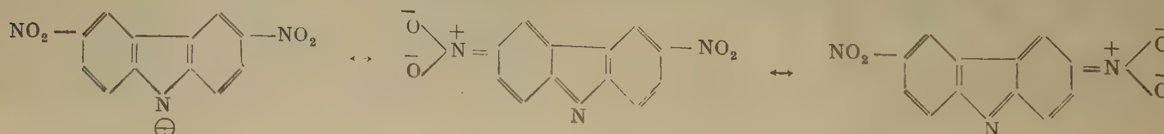
et permet de calculer le pK d'un acide, lorsque la valeur H des différents mélanges d'eau et d'ETD est connue. Lorsque $(A^-) = (AH)$, pK = H, ce qui revient à déterminer la valeur de H pour laquelle le coefficient d'ionisation est égal à 0,5. Nous avons donc appliqué la fonction d'acidité précédemment établie à l'étude d'un certain nombre de composés organiques, et nous avons essayé de préciser les structures des ions obtenus.

Pour pouvoir les comparer entre elles, nous avons inclus dans les séries suivantes les corps ayant servi à l'établissement de la fonction. La plupart des composés ainsi étudiés sont des dérivés nitrés qui présentent une forte variation d'absorption lors de l'ionisation.

A. Dérivés du carbazole.

*Dinitro-*3,6 *carbazole.* — Le pK est de 13,05.

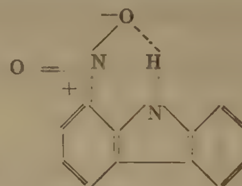
L'ion peut être représenté par des schémas de valence tels que les suivants :



*Nitro-*3 *carbazole.* — Le pK est de 15,10 soit une diminution de deux unités pour un groupement-nitro en moins par rapport au composé précédent.

*Nitro-*3 *acétyl-N carbazole.* — Ce dérivé ne présente plus d'acidité dans les mélanges considérés. La solution reste colorée en jaune lorsque la basicité du milieu augmente.

*Nitro-*1 *carbazole.* — De même, ce composé ne présente pas d'acidité décelable dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine. Cette différence entre ce dérivé et celui nitré en — 3 ne paraît pas due à un encombrement de la molécule, mais plutôt à une diminution de mobilité de l'atome d'hydrogène acide par un effet de chélation faisant intervenir l'un des oxygènes du groupement-nitro.



B. Dérivés de la diphénylamine.

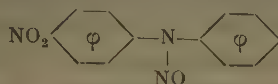
*Nitro-*4 *diphénylamine.* — L'amine nitrée se présente sous forme de cristaux jaunes (F. 133°), et a été préparée selon la méthode de Juliard [56] par nitration du dérivé nitrosé et dénitrosation.

Ce composé ne change pas de coloration, même lorsque la teneur en ETD des solutions approche de 100 %. Dans ETD anhydre, la solution est toujours jaune ; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'une base très forte (amino-éthanolate de sodium), cette solution vire du jaune au rose.

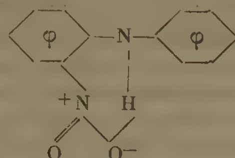
On peut donc conclure que la nitro-4 diphénylamine est un acide très faible, de pK supérieur à 19.

Deno ([36]) lui attribue cependant une valeur de 15,43, qui est beaucoup trop faible, et qui n'est pas en accord non plus avec la valeur de Stearns ([2]). En effet, nous replaçant dans les mêmes conditions opératoires (eau + hydrazine), nous n'avons pas retrouvé la coloration rose, correspondant à l'ion de la nitro-4 diphénylamine.

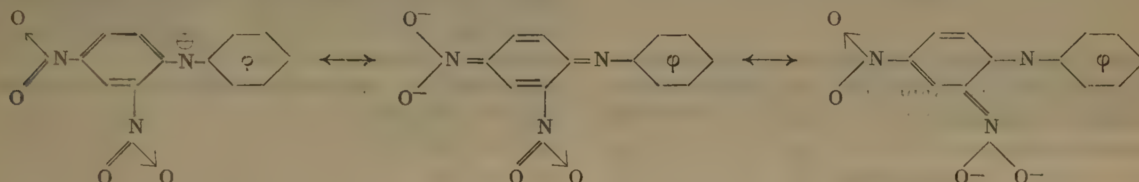
Nitro-4 N-nitroso diphénylamine. — Aucun changement de coloration dans les solutions basiques.



Nitro-2 diphénylamine. — Ce composé n'a montré aucune acidité mesurable de pK < 19 : l'acidité doit être fortement diminuée par formation de liaison hydrogène, comme dans le cas du nitro-1 carbazole.



Dinitro-2,4 diphénylamine (pK = 14,65). — On peut représenter l'ion par trois schémas de valence :

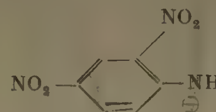


Trinitro-2,4,6 diphénylamine (picrylaniline) (pK_1 = 10,20). — Nous avons pris l'ionisation de ce composé comme exemple de la méthode expérimentale, en solution aqueuse. Dans les mélanges d'eau et d'ETD, il doit se comporter comme un biacide, mais nous n'avons pu effectuer aucune mesure sur la deuxième acidité, car s'il se produit une coloration rouge intense au moment où l'on ajoute la prise d'essai dans la solution basique, elle disparaît presque instantanément, par simple agitation du mélange.

C. Dérivés de l'aniline.

Nitro-2 et nitro-4 aniline. — Bien que ces corps soient des acides très faibles et aient même déjà été employés comme indicateurs [dans l'ETD anhydre, en présence d'une base plus forte telle que le méthylate de sodium ([59])], nous n'avons pu mettre en évidence leur acidité par notre méthode. Leurs pK devraient être supérieurs à 19.

Dinitro-2,4 aniline (pK = 15,80). — L'ion peut être représenté par le schéma suivant, associé à ceux qui expriment les possibilités de conjugaison :



Dinitro-2,4 N-méthylaniline et dinitro-2,4 N-diméthylaniline. — Ces deux dérivés ne donnent pas de variations régulières, lorsque la basicité des solutions augmente. A partir de H = 16, la densité optique varie avec le temps, et les spectres d'absorption sont difficiles à étudier. Pour le premier composé, nous avons pu obtenir les courbes suivantes, (fig. 1), en opérant le plus rapidement possible.

Le maximum d'absorption subit un déplacement latéral d'environ 200 Å, lorsque H augmente. De plus, cette ionisation n'est pas parfaitement réversible, et s'étend sur près de 50 % de concentration en ETD : la fonction log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ n'est pas parallèle à celles des autres composés.

Le deuxième composé n'a pu être étudié, la densité optique commençant par augmenter, pour diminuer ensuite, sans se stabiliser.

Dans ces conditions, aucune mesure précise des acidités de ces dinitro-anilines méthylés n'a pu être effectuée. Les spectres précédents indiquent cependant que l'amine monoéthylée s'ionise dans le même domaine que la dinitro-2,4 aniline (pK # 16).

Trinitro-2,4,6 aniline (picramine). — Ce composé présente une acidité relativement forte, encore mesurable en solution aqueuse, et une acidité très faible, mais décelable et mesurable dans les mélanges à forte teneur en ETD. Contrairement à celui de la picrylaniline, ce deuxième ion est stable, et les mesures d'ionisation ont pu être faites.

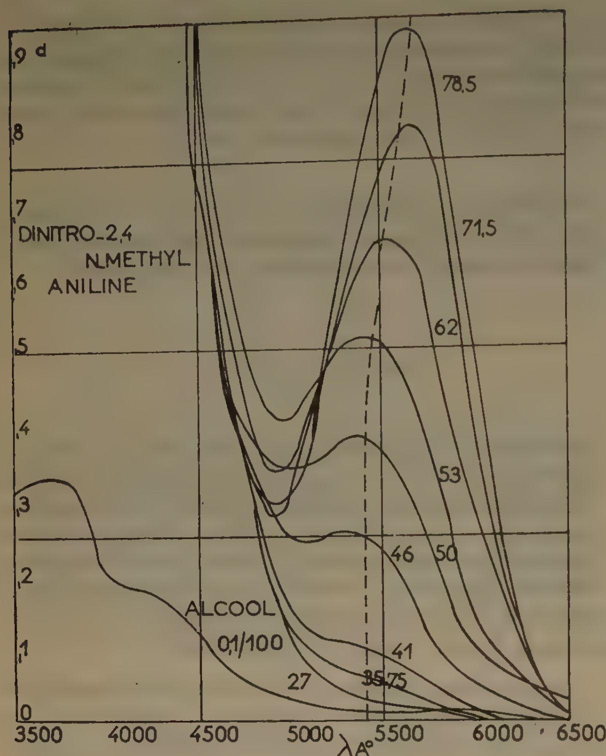


Fig. 1.

milieux basiques étaient constitués, soit par des mélanges-tampons, soit par des solutions de soude (1 N et 10^{-1} N), pour lesquels on a admis que le pH ne variait pas, lorsque l'on ajoutait la très petite quantité de picramine nécessaire pour la mesure de l'absorption.

Nous avons représenté sur la figure 2, d'une part les spectres d'absorption, et d'autre part les variations de la densité optique et du coefficient d'ionisation, en fonction du pH, pour la longueur d'onde correspondant au maximum (4.200 Å).

L'ionisation produit ainsi une intensification de la coloration, et non un virage, de sorte que la picramine ne peut être employée comme indicateur visuel. Le pK de la première ionisation est égal à 12,25.

Remarque. — Les composés nitrés donnent avec les amines des complexes d'association ([60]) légèrement colorés. Ces complexes, qui peuvent être considérés comme des solvates, ne gênent pas la dissociation, mais empêchent quelquefois de trouver une région de longueur d'onde où la molécule neutre présente une absorption très faible. C'est le cas pour la picramine.

Première ionisation. — La picramine est suffisamment soluble dans l'eau pour que l'on puisse examiner sa variation d'ionisation avec le pH. Les différents

Deuxième ionisation. — La picramine donne le même spectre d'absorption dans les mélanges d'eau et d'ETD, jusqu'à 40-50 % ; les solutions virent ensuite à l'orange, et les spectres se modifient jusqu'à 80 %, pour rester enfin les mêmes jusqu'au solvant anhydre.

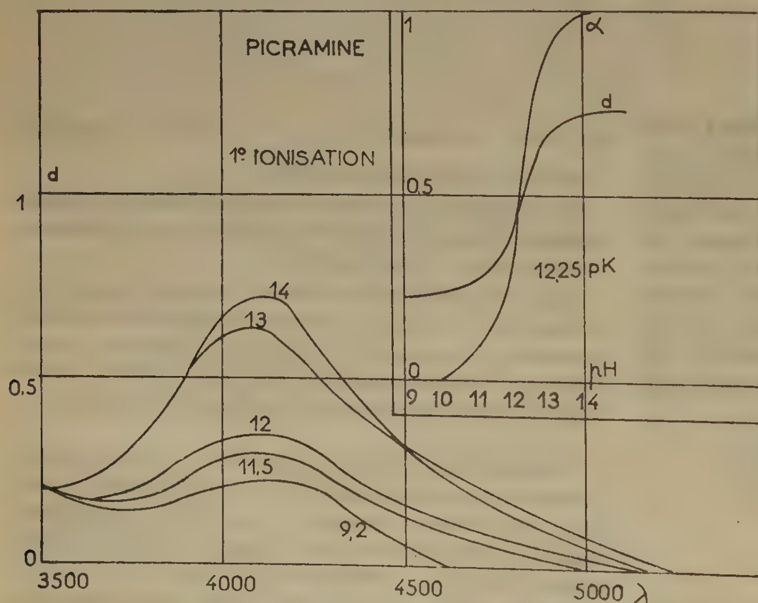


Fig. 2.

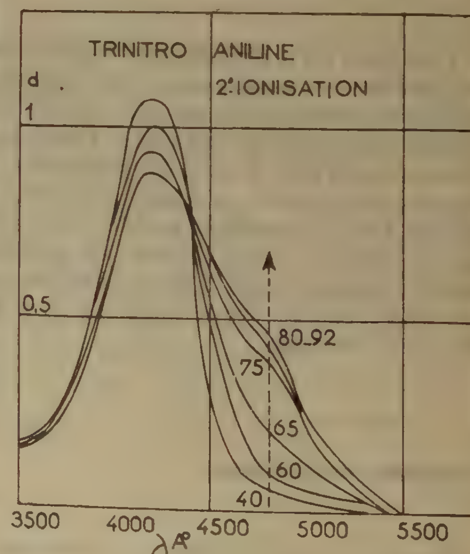


Fig. 3.

Les spectres des mélanges renfermant à la fois le premier et le deuxième ion, passent par un même point ($\lambda = 4.400$ Å) qui constitue un point isobestique pour ces deux formes. Les mesures d'ionisation peuvent être effectuées à 4.200 Å (le maximum du premier ion diminuant nettement) ou à 4.800 Å ; en ce point, les différences d'absorption sont plus grandes et bien que les spectres n'y présentent ni maximum, ni minimum, mais une simple inflexion, la loi de Beer s'applique correctement.

La variation du coefficient d'ionisation est indiquée dans le tableau suivant :

% ETD	40	45	60	65	70	75	80	92
d	0,050	0,050	0,100	0,200	0,330	0,410	0,440	0,450
α	0	0	0,117	0,352	0,675	0,849	0,945	1
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$			— 0,88	— 0,244	+ 0,319	+ 0,750	+ 1,23	

Celles de $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ ont été représentées sur la figure 10 par une droite de même pente que les autres.

La picramine se conduit comme un biacide, dont les pK sont :

$$pK_1 = 12{,}25 \quad ; \quad pK_2 = 17{,}55$$

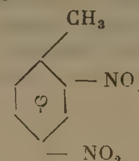
D. Polynitrobenzènes.

Les propriétés acides de cette série, en particulier celles des dérivés trinitrés, sont connues depuis longtemps ; ainsi Salm ([61]) en 1907, attribue au trinitrobenzène la constante 3.10^{-14}, tandis que Eisenbrand ([2]) trouve une valeur de $6{,}7.10^{-14}$, mais ces deux chercheurs opéraient dans des solutions aqueuses concentrées de soude, de sorte que leurs colorations disparaissaient s'ils augmentaient la concentration de la base (insolubilité probable du composé) : nous verrons que leurs valeurs sont, pour cette raison, trop fortes d'environ 1 unité pK. Puis Radulescu ([62]) prépare des sels tribasiques tels que $[C_6(NO_2)_3]Me_3$ rouge-brun, essaye d'interpréter la structure, mais ne mesure pas les constantes. En 1954, Brockmann, Meyer ([51]) effectuent des titrages de polynitrobenzène et trouvent deux acidités pour le dinitrobenzène, trois acidités pour l'acide picrique mais n'évaluent aucune constante de dissociation ; par contre, ils donnent un essai d'explication structurale de l'acidité des polynitrobenzènes.

Nous avons étudié, à l'aide de la fonction d'acidité H, une série de polynitrobenzènes dont nous allons définir l'ionisation.

Dinitro-1,3 *benzène*. pK = 16,80 (employé pour établir la fonction H).

Dinitro-2,4 *toluène* :



Ce composé donne un ion moins fortement coloré en rouge que celui du dinitrobenzène : le coefficient d'absorption du maximum n'atteint que 5.500 au lieu de 17.000. Pour obtenir des densités optiques mesurables avec précision, on a doublé la concen-

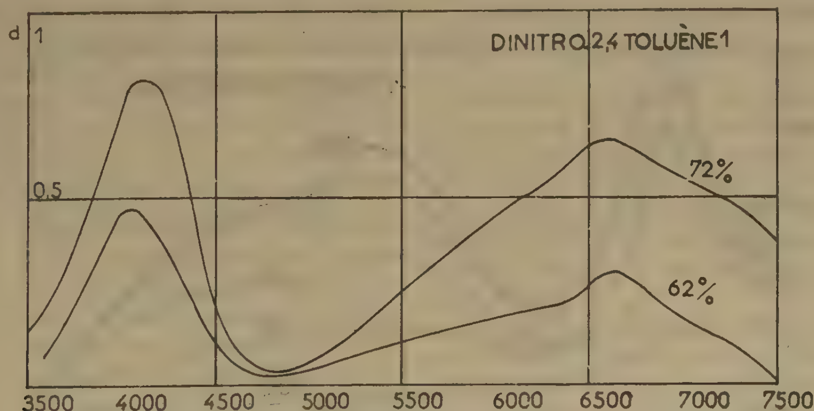


Fig. 4.

tration de la solution de réserve : 100 mg/50 cm^3 alcool).

Les spectres d'absorption présentent deux maxima pour λ = 6.600 Å et 4.100 Å, et ces deux longueurs d'onde conviennent pour la mesure du coefficient d'ionisation.

Sur la figure suivante, nous avons représenté les variations de la densité optique en ces deux maxima, en fonction de la concentration de l'ETD (la flèche représente la demi-ionisation).

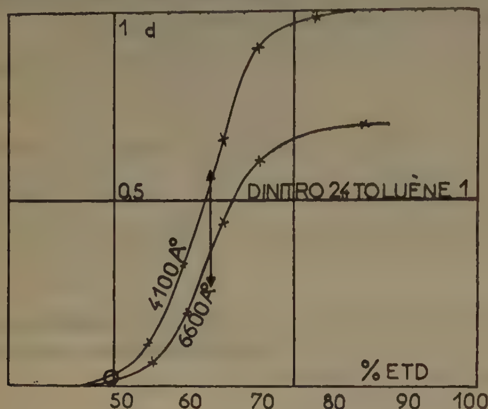
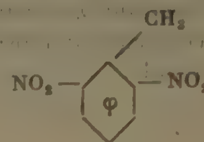


Fig. 5.

Les calculs du coefficient d'ionisation ont été effectués pour ces deux longueurs d'onde, et sont donnés dans le tableau suivant :

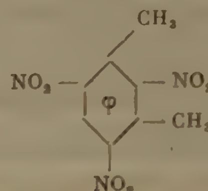
La pente de la quasi-droite $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ est semblable aux autres, et le pK de ce composé est 17,12 (correspondant à 63 % d'ETD). Il est un peu moins acide que le dinitrobenzène, sous l'influence du groupement $-CH_3$ qui diminue l'acidité.

Dinitro-2,6 toluène :



Nous n'avons pu déceler aucun indice d'ionisation pK inférieur à 19.

Trinitro-2,4,6 métaxylène :



Ce composé est un monoacide dans les mélanges d'eau et d'ETD. Les spectres d'absorption présentent deux maxima (4.100 et 5.700 Å), et un point isobestique à 3.000 Å.

% ETD		50	55	60	65	70	75	90
d	6.600 Å	0,032	0,070	0,195	0,430	0,600	0,650	0,680
	4.100 Å	0,040	0,120	0,320	0,660	0,890	0,950	1,00
α	6.600 Å	0,049	0,108	0,304	0,601	0,880	0,955	1,00
	4.100 Å	0,040	0,120	0,310	0,600	0,890	0,950	1,00
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ (moyenne)		— —	— 0,86	— 0,35	+ 0,29	+ 0,86	+ 1,28	

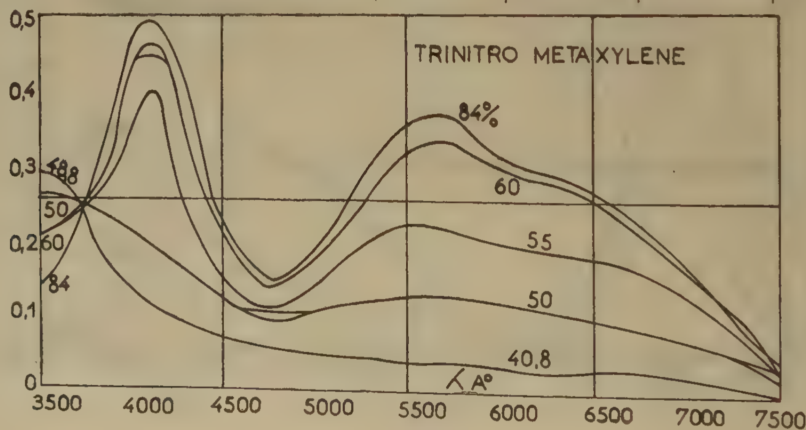


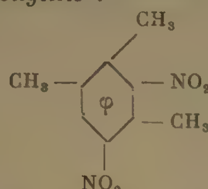
Fig. 6.

La longueur d'onde 5.700 Å a été choisie pour la mesure du coefficient d'ionisation, dont nous représentons les variations sur le tableau suivant :

% ETD	35	40	50	55	60	65	70
d	0	0,040	0,125	0,218	0,300	0,330	0,360
α	0	0,111	0,349	0,604	0,835	0,920	1,00
$\text{Log} \frac{\alpha}{1-\alpha}$		— 0,91	— 0,271	+ 0,118	+ 0,700	+ 1,06	—

Le trinitrométaxylène est un acide de pK = 16,05 (correspondant à 52,5 % d'ETD).

Dinitro-2,4 *mésitylène* :



Nous n'avons décelé aucun indice d'une ionisation de pK inférieur à 19.

Les deux acidités sont suffisamment différentes pour que le premier ion soit totalement formé avant que le deuxième n'apparaisse, et leurs spectres sont très différents, de sorte que des mesures précises sont possibles dans chaque cas.

Première ionisation. — Les spectres correspondant à la première ionisation présentent un maximum (5.150 Å) décalé régulièrement de 20 à 50 %, mais suffisamment aplati pour que le décalage ne rende pas nécessaire une correction dans les calculs du coefficient d'ionisation. Il existe un point isobestique net à 4.800 Å.

Variations du coefficient d'ionisation avec % ETD

% ETD	15	20	25	30	35	40	45	50	55
d	0,355	0,360	0,420	0,480	0,550	0,650	0,680	0,700	0,730
α_1	0	0,025	0,184	0,342	0,520	0,760	0,865	0,952	1,00
$\text{Log} \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}$			— 0,65	— 0,28	+ 0,03	+ 0,50	+ 0,81		

Trinitro-1,3,5 *benzène (TNB).* — Ce composé donne dans l'alcool une solution incolore. Dans les mélanges d'eau et d'ETD, il se forme un complexe d'association nettement coloré entre la molécule neutre et le solvant : dès les premières traces d'ETD, jusqu'à une concentration de 20 %, on obtient le même spectre que nous admettons représenter la molécule non dissociée, mais associée au solvant.

Entre 20 et 50 % ETD, les spectres varient régulièrement, ce qui représente la première ionisation. Entre 50 et 60 %, il ne se produit aucune variation (spectre du premier ion) ; à partir de 60 % et jusqu'à 90 %, une deuxième ionisation se produit.

La figure 7 représente les spectres des trois formes.

La première acidité donne un pK_1 de 14,40 (soit 34,5 % d'ETD).

Deuxième ionisation. — Le deuxième ion commence à apparaître pour une concentration en ETD de 60 % et présente une absorption très différente de celle du premier ion. Il faut remarquer que l'ionisation qui produit en général un effet bathochrome, s'accompagne ici d'un net effet hypsochrome, avec un nouveau maximum d'absorption à 4.550 Å au lieu de 5.200 Å.

Les spectres présentent deux points isobestiques, à 4.750 Å et 5.450 Å ; pour les calculs du coefficient d'ionisation, nous avons cependant choisi la longueur d'onde 5.200 Å, où la différence entre les deux densités extrêmes est la plus grande.

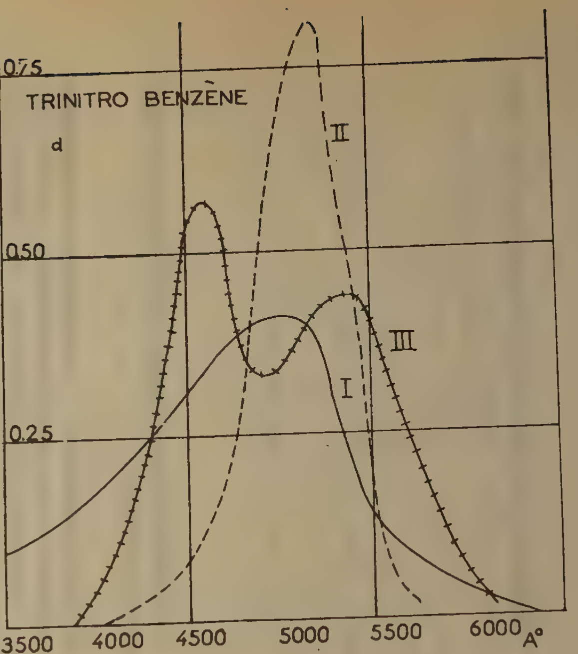


Fig. 7.

I Molécule associée
II premier ion.
III deuxième ion.

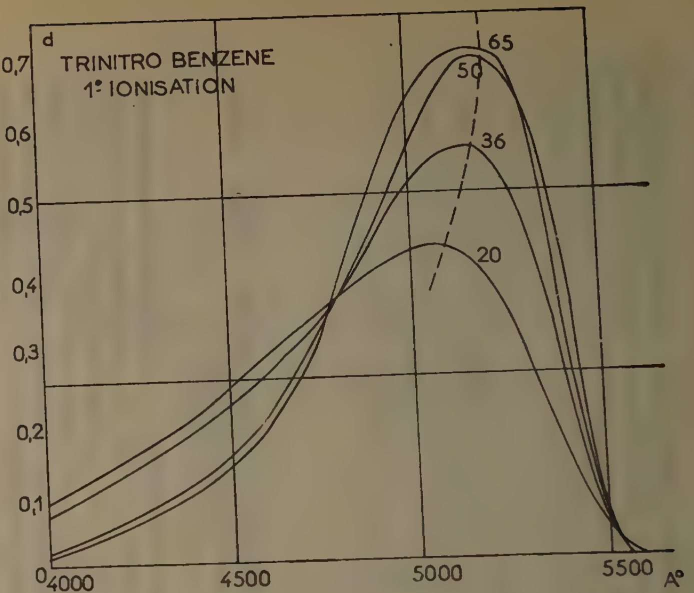


Fig. 8.

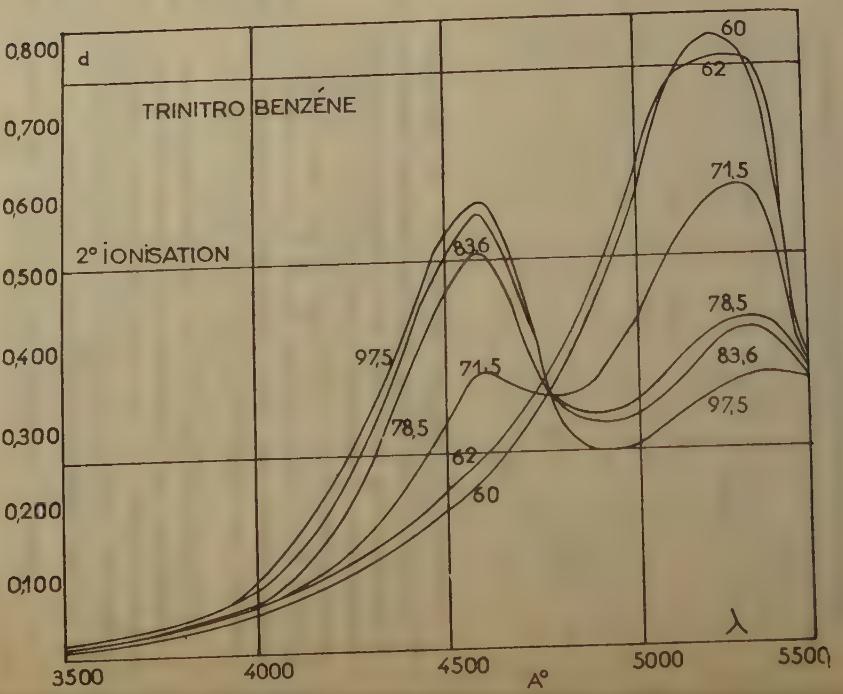


Fig. 9.

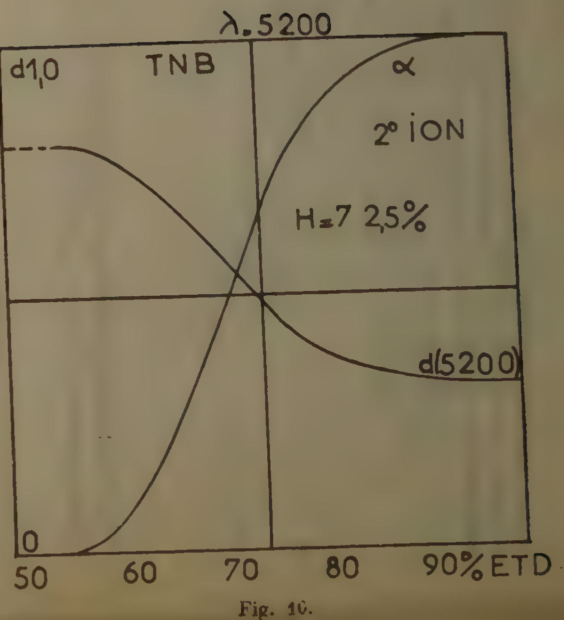


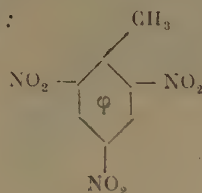
Fig. 10.

Comme la densité d_1 est inférieure à la densité d_2 à cette longueur d'onde, les calculs ont été effectués par la formule suivante :

$$\alpha_2 = \frac{d_1 - d}{d_1 - d_2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} d_1 = 0{,}790 \\ d_2 = 0{,}320 \end{cases}$$

La deuxième acidité est représentée par pK_2 = 18,00 (correspondant à 72,5 % d'ETD).

Trinitrotoluène :



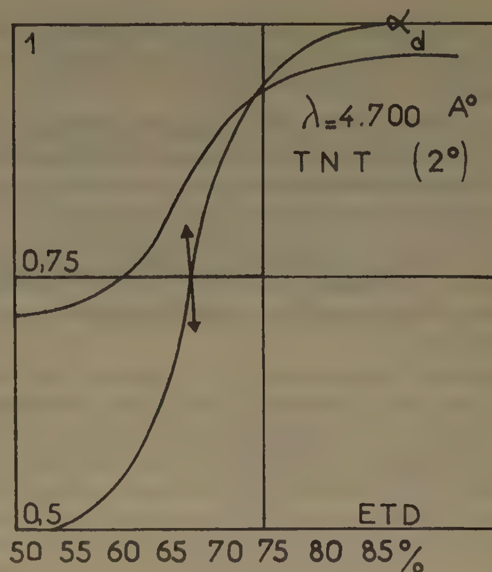


Fig. 13.

% ETD	60	65	70	75	80	85	90	95
d	0,790	0,700	0,610	0,480	0,390	0,350	0,330	0,320
α_2	0	0,192	0,383	0,670	0,850	0,935	0,980	1,00
Log $\frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2}$ ...		— 0,62	— 0,21	+ 0,308	+ 0,75	+ 1,16	—	—

Le trinitrotoluène (TNT) se conduit d'une manière analogue au TNB.

Première ionisation. — La molécule, cependant associée, est deux fois moins colorée, et présente un maximum à la même longueur d'onde (5.150 Å).

Le coefficient d'ionisation est égal à 0,5 pour ETD % = 35, soit un pK de 14,45.

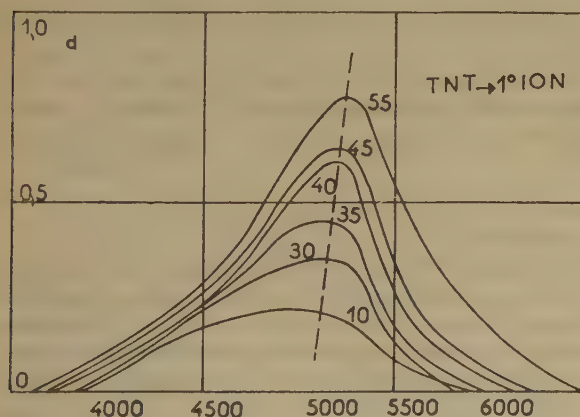


Fig. 11.

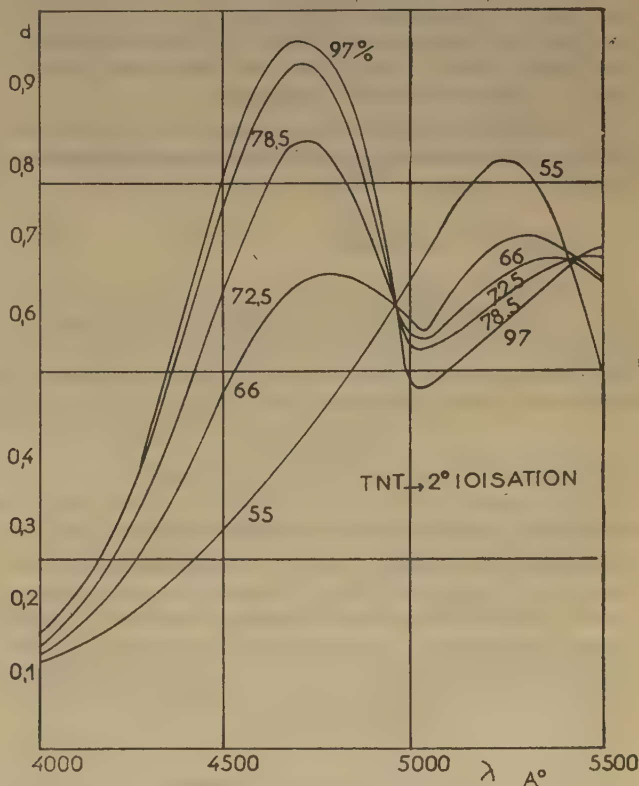


Fig. 12.

Deuxième ionisation. — L'effet hypsochrome produit par cette deuxième ionisation est encore plus

net, et les mesures du coefficient d'ionisation ont été effectuées à 4.700 Å, longueur d'onde du deuxième maximum.

La deuxième acidité présente un pK_2 égal à 17,55 correspondant à 67,5 % ETD, comme le montre la figure 13, page précédente.

*Acide picrique : trinitro-*2,4,6 *phénol.* — L'acide picrique est un acide très fort par sa première ionisation, et se conduit en solution aqueuse comme un monoacide.

Cependant, Eisenbrand [2] a signalé, en 1930, que ce composé présentait une autre dissociation pour laquelle il a donné les deux valeurs : 3.10^{-15} et $1,6.10^{-16}$ (sans pouvoir choisir), valeurs obtenues en opérant dans des solutions de soude concentrées. Brockmann et Meyer [61] montrent, par titrage potentiométrique dans ETD anhydre, que ce corps consomme trois équivalents de base pour atteindre le point d'équivalence.

L'acide picrique en solution dans les mélanges d'eau et d'ETD, existe d'abord sous forme d'ions picrate ; le spectre d'absorption commence à varier à partir de 20 %, pour rester stable au-dessus de 55 % d'ETD, mais les variations de densité optique sont faibles, atteignant au maximum 0,2. Il existe un point isobestique à 3.600 Å, et le deuxième ion présente un maximum de 3.800 Å. La solution passe du jaune citron à un jaune un peu plus orangé, lors de cette deuxième ionisation.

Par suite du faible écart existant entre les spectres des deux ions, les mesures de coefficients d'ionisation sont peu précises.

Coefficient d'ionisation.

des pK de l'ordre de 19 environ : seuls les polynitrobenzènes possédant au moins un atome d'hydrogène situé en -ortho par rapport à deux groupements -nitro, présentent une acidité décelable dans ces milieux. Ainsi, les dinitrobenzène, dinitro-2,4 toluène, trinitro-2,4,6 métaxylène, trinitrobenzène, trinitro-

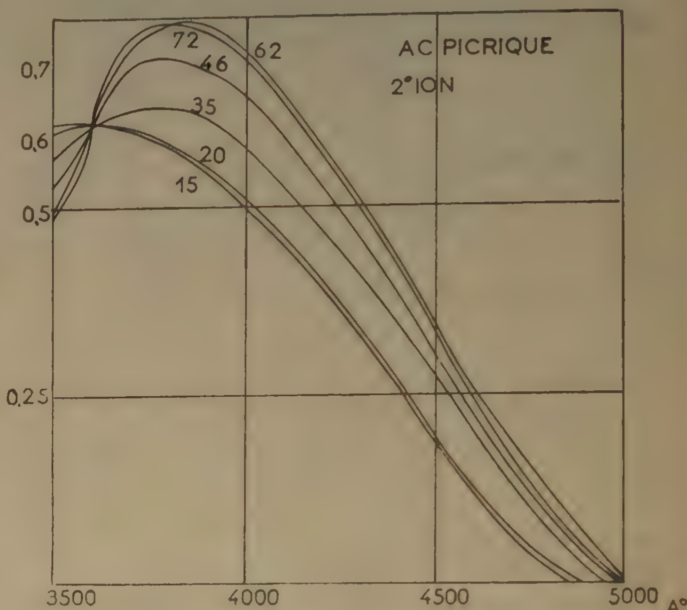


Fig. 14.

toluène, acide picrique, possèdent une ou deux acidités, tandis que le dinitro-2,6 toluène, le dinitro-2,4 mésitylène n'en montrent aucune.

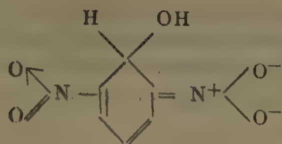
% ETD	20	25	30	35	40	45	50	55	60
d	0,580	0,590	0,600	0,630	0,650	0,680	0,710	0,730	0,740
	0	0,062	0,125	0,313	0,437	0,620	0,814	0,939	1,00

Le pK_2 correspondant à 42,5 % d'ETD ($\alpha = 0,5$) est égal à 15,10, mais cette valeur ne constitue qu'un ordre de grandeur, étant donné que la moindre erreur expérimentale sur la densité optique se répercute fortement sur le coefficient d'ionisation. Notre résultat se situe donc entre les deux valeurs d'Eisenbrand et nous n'avons pu mettre en évidence l'acidité supplémentaire indiquée par Brockmann.

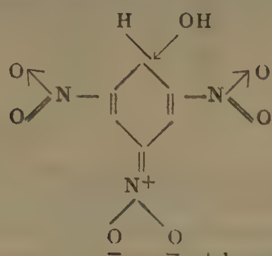
Essai d'interprétation des structures. — Les mélanges d'eau et d'ETD utilisés permettent de mesurer

Cependant, Brockmann et Meyer ont montré, par titrage potentiométrique, que ces corps pouvaient présenter une acidité supplémentaire dans l'éthylène-diamine, lorsque l'on ajoute du méthylate de sodium ; ces ionisations supplémentaires peuvent difficilement s'expliquer par départ d'hydrogène à l'état d'ion. Nous avons donc été conduit à admettre comme les précédents auteurs que l'ionisation des polynitrobenzènes s'effectuerait suivant un mécanisme d'antibasicité, avec fixation d'ions HO^- provenant du solvant.

L'ion du dinitrobenzène pourrait être représenté par le schéma de valence suivant, et les schémas analogues.

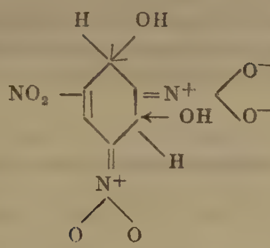


De même, le premier ion du trinitrobenzène pourrait se représenter par :



et les schémas analogues

Pour le deuxième ion, le schéma suivant contribuerait à la structure :



Le fait que les possibilités de conjugaison soient dans le deuxième ion moindres que dans le premier, rend compte de l'effet hypsochrome constaté dans ce cas.

Cette antibasicité permet également d'envisager une deuxième acidité pour le dinitrobenzène, bien qu'elle soit trop faible pour que nous ayons pu la déceler.

E. Nitriles.

Cyanure de p-*nitrobenzyle.* pK = 13,43.

Cyanure de benzyle. — Ce composé est le seul dérivé non nitré sur lequel nous avons pu effectuer une détermination approchée de la constante d'ionisation, car la méthode spectrographique ne s'applique que si les coefficients d'absorption de la molécule et de l'ion sont suffisamment différents.

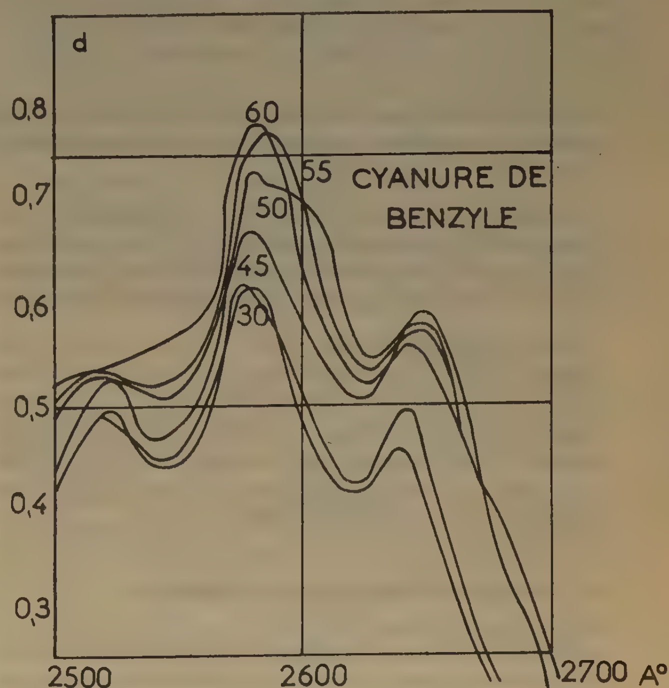


Fig. 15.

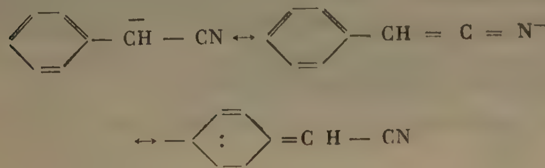
Le cyanure de benzyle n'absorbe que dans l'ultraviolet et son coefficient d'absorption maximum est beaucoup plus faible que celui des composés déjà étudiés. La solution de réserve était donc plus concentrée : 2,5 g/50 cm³ alcool.

Les différents spectres présentent deux maxima principaux à 2.580 Å et 2.650 Å, longueurs d'onde que nous avons choisies pour les mesures d'ionisation (la densité optique varie au maximum de 0,2).

% ETD	20	30	40	45	50	55	60
d 2.580	0,615	0,620	0,640	0,665	0,745	0,775	0,780
d 2.650	0,430	0,445	0,460	0,499	0,560	0,605	0,610
α (moyenne)	0	0,083	0,168	0,390	0,720	0,980	1,00

La valeur du pK est environ 15,75, mais la précision est certainement plus faible que dans nos déterminations antérieures.

L'ion peut être représenté par les schémas de valence suivants :



D'autres composés organiques, que nous avons étudiés, ne nous ont pas donné de résultats positifs.

Ce sont, en particulier :

Corps trop facilement oxydables. —Dinitrodiphénylméthane, trinitrotriphénylméthane : l'ion coloré en bleu, apparaît pour des valeurs de H comprises entre 15 et 16, mais vire rapidement au rose et à l'incolore.

Corps réagissant avec ETD. — C'est le cas des cétones, telles que la benzylméthylcétone et la dibenzylcétone qui s'ionisent vers H = 15, mais dont la densité optique à 3.000 Å augmente rapidement. Nous pensons que ces composés ne peuvent être étudiés parce qu'ils forment avec l'éthylènediamine des alcoylidène-imines.

F. Extension de la fonction d'acidité H.

Par définition, la fonction d'acidité H est relative aux acides dont l'ionisation s'effectue suivant la réaction : $AH \leftrightharpoons A^- + H^+$. Elle concerne l'équilibre entre molécule neutre et ion organique chargé négativement.

Or, l'expérience a montré que cette fonction s'applique aux deuxièmes ionisations de composés tels que la picramine (fig. 5) ou le trinitrobenzène, pour lesquels les variations de $\log \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}$ et $\log \frac{\alpha_2}{1-\alpha_2}$ sont linéaires et parallèles à celles de $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ correspondant aux monoacides ; c'est-à-dire que les valeurs de H obtenues sont les mêmes, que l'on utilise un monoacide, la première ionisation, ou la deuxième ionisation d'un diacide. Cette fonction d'acidité est donc valable pour les trois types d'ionisation suivants :



$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$



$$(AH_2) \rightleftharpoons (AH^-) + H^+$$



$$(AH^-) \rightleftharpoons (A^=) + H^+$$

Un tel fait a été également constaté par DENO [28], pour sa fonction d'acidité dans les mélanges eau - hydrazine.

En nous servant de la deuxième ionisation de la picramine et du trinitrobenzène, il nous a été possible de prolonger la fonction d'acidité H, jusqu'à une concentration de 85 % en ETD.

% ETD	H
5	12,03
10	12,50
20	13,30
30	14,05
40	14,90
50	15,80
60	16,80
70	17,80
75	18,30
80	18,70
85	19,00

Pour les faibles concentrations en ETD, la variation de H en fonction de la concentration n'est pas linéaire, de même, à partir de 75 %, la variation n'est plus proportionnelle à cette concentration, et s'infléchit légèrement, comme si la basicité du mélange hydrate d'éthylènediamine + éthylènediamine anhydre variait moins rapidement. Nous devons également remarquer le fait suivant :

Aucun des corps étudiés n'a présenté une demi-ionisation dans la zone de concentration 80-100 % en ETD, ce qui aurait permis de prolonger la fonction d'acidité jusqu'à l'éthylènediamine anhydre.

G. Etude de quelques produits non absorbants.

Parmi les composés dont nous avons déterminé les constantes d'acidité, certains peuvent être utilisés comme indicateurs visuels, par suite du changement de coloration qui accompagne leur ionisation. En particulier, tous les composés ayant servi à l'établissement de la fonction d'acidité sont des indicateurs parfaits.

Lorsque le produit dont on veut déterminer l'acidité ne présente pas d'absorption jusqu'à une longueur de 2.500 Å (limite de la gamme utilisable dans l'éthylènediamine), on ne peut plus recourir à la méthode spectrophotométrique directe, et nous avons essayé d'appliquer les propriétés des indicateurs étudiés dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine pour mettre au point un procédé permettant de repérer l'acidité d'un composé n'absorbant pas dans le visible ou l'ultra-violet.

Principe. — On constitue dans l'éthanol absolu une série de mélanges du corps à étudier et d'éthylate de sodium en quantité calculée, pour que ces mélanges

correspondent à la demi-neutralisation de l'acide faible. On ajoute danc chacun de ces tampons une faible quantité connue d'un indicateur : tous les indicateurs nettement plus acides que le composé étudié sont alors dissociés en fournissant des ions colorés, alors que les indicateurs moins acides restent sous forme de molécules neutres. Un indicateur dont l'acidité est voisine de celle du composé étudié présente une coloration plus ou moins proche de celle qui correspond à la demi-ionisation.

En opérant ainsi, on fixe rapidement l'ordre de grandeur du pK à déterminer et l'on peut ensuite le repérer avec plus de précision, en mesurant l'absorption des solutions à l'aide d'un spectrophotomètre.

Partie expérimentale.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'acidité du malonate d'éthyle et de ses dérivés : méthylmalonate d'éthyle, phénylmalonate d'éthyle, benzylmalonate d'éthyle, éthoxyéthylmalonate d'éthyle.

L'acidité de ces esters semi-neutralisée n'agit ni sur la coloration du cyanure de *p*-nitrobenzyle, ni sur celle de la dinitro 2,4 aniline. Avec le malonate d'éthyle et le phénylmalonate d'éthyle, on perçoit une diminution d'intensité de la coloration, faible pour le nitro-3 carbazole, et très nette pour la dinitro-2,4 aniline.

Les trois autres dérivés n'agissent pas sur la coloration de ce dernier indicateur. Par conséquent, le malonate d'éthyle et le phénylmalonate d'éthyle ont une acidité comparable à celle de la dinitro-2,4 aniline (pK = 15,5 à 16) et les trois autres dérivés sont nettement moins acides. Afin d'obtenir un meilleur repérage, nous avons préparé les deux solutions suivantes, pour le malonate et le phénylmalonate :

A.	5 cm^3	malonate d'éthyle	10^{-1} N	→ 10 cm^3
	2,5 cm^3	éthylate de sodium	10^{-1} N	
	0,1 cm^3	dinitraniline	10^{-3} N	
B.	2,5 cm^3	éthylate de sodium	10^{-1} N	→ 10 cm^3
	0,1 cm^3	dinitraniline	10^{-3} N	

Les mesures de densités optiques, effectuées à 5.450 Å ont donné :

Malonate d'éthyle		*d*	Phénylmalonate d'éthyle		*d*
A_1	→	0,099	A_2	→	0,112
B_1	→	0,142	B_2	→	0,142

pour des épaisseurs de 1 centimètre.

Le phénylmalonate d'éthyle se montre donc un peu moins acide que le malonate, puisque la densité optique de la solution A_2 est plus forte que celle de la solution A_1.

Ces deux composés ont des pK de l'ordre de 15,75 ± 0,2 et l'on ne peut en préciser davantage les valeurs, car il faut remarquer que la densité optique des solutions B n'est pas aussi forte que celle qui est obtenue dans les mêmes conditions dans l'éthylènediamine : la dinitro-2,4 aniline n'est pas complètement ionisable en présence d'un excès d'alcool. Egalement, si l'on effectue le même essai sur le dinitrobenzène, la coloration rouge ne commence à apparaître que dans des solutions d'éthylate de sodium, de concentrations supérieures à 1 N.

La basicité du milieu est limitée ici par celle de l'ion éthylate et par le faible pouvoir ionisant de l'alcool : si l'on compare les valeurs trouvées pour les pK dans l'alcool par STEARNS et WHELAND [27], et nos valeurs (rapportées à l'eau), on voit que :

	Solvant		
	Alcool	ETD	
Dinitro-2,4 diphénylamine	17,71	14,65	pK
Dinitro-2,4 aniline	18,46	15,80	

les différences sont de 2,66 et 3,06. Le produit ionique de l'alcool est de 10^{-19} environ, de sorte qu'en présence d'éthylate 0,025 N, le sel coloré de la dinitraniline est déjà alcoolisé en grande partie.

Cette méthode employant l'éthanol comme solvant n'est donc utilisable que pour les composés qui présentent des pK inférieurs à 16 (rapportés à l'eau).

Conclusions.

L'acidité du malonate d'éthyle est plus faible que celle obtenue par BELL [24] (pK = 12,9) par une méthode cinétique indirecte.

Le malonate est le plus acide des composés de la série (pK # 15,75.)

Le phénylmalonate est un peu moins acide (pK # 15,85). Les autres dérivés ont une acidité inférieure à 10^{-16}.

BIBLIOGRAPHIE

(1) LOWRY T. M. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **4**, 35, 815.
(2) EISENBRAND J. et VON HALBAN H. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1930, **146** A, 111,
(3) RUMPF P., GIRAULT G. et SCHAAL R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 554.
(4) HALL N. F. et CONANT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927,**49**, 3.047, 3.062.

(5) Hall N. F. et Werner T. H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2.367.
(6) Hall N. F. — *J. Am. Chem. Soc.* ,1930, **52**, 5.115.
(7) Conant J. B. et Wenrer T. H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4.436.
(8) Kolthoff et Willman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1.007.
(9) Hall N. F. et Spengeman W. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2.487.
(10) Hall N. F. et Meyer F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2.493.
(11) Lemaire H. et Lucas H. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5.198.
(12) Sumokarova I. et Usanovich M. — *Acta Physico Chimica U.R.S.S.*, 1946, **21**, 841.
(13) Hammet L. P. et Dietz N. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4.795.
(14) Hammett L. P. et Deyrup A. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4.239.
(15) Hammett L. P. et Deyrup A. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2.721.
(16) Hammett L. P. et Paul A. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 827.
(17) Hammett L.P. et Lowenheim F.A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2.620.
(18) Treffers H. P. et Hammett L. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1.708.
(19) Brandt J. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 997.
(20) Gordy W. et Stanford S. C. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 202.
(21) Conant J. B. et Wheland G. W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1.212.
(22) mc Ewen W. K. — *J. Am. Chem. Soc*, **58**, 1.124.
(23) Unmack. — *Zeit, Phys. Chem*, 1928, **45**, 133.
(24) Bell R. P. — *Trans Far. Soc.*, 1943, **39**, 253.
(25) King C. V. et Marion A. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 977.
(26) Schwarzenbach G. et Sulzberger R. — *Helv. Chim., Acta* 1944, **27**, 348.
(27) Stearns R. S. et Wheland G. W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2.025.
(28) Deno N. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2039.
(29) Auerbach F. — *Ber.*, 1905, **38**, 2,833.
(30) Euler H. et Euler A. — *Ber.*, 1906, **39**, 344.
(31) Souchay P. et Schaal R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 819.
(32) Michaelis L. — *Ber.*, 1913, **46**, 3.683.
(33) Muller H. J. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 143.
(34) Darmois E. et Perrin J. — *C. R. Ac. Sciences*, 1923, **177**, 762.
(35) Perret E. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 590.
(36) Knox. — *Zeit., f. Elektrochem*, 1906, **12**, 477.
(37) Souchay P. et Schaal R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 822.
(38) Souchay P. et Hessady. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 614.
(39) Wegscheider R.*Monatsh*, 1895, **16**, 153.
(40) Chauvelier J. et Gaudemart M. — *C. R. Ac. Sciences*, 1951, **232**, 167.
(41) Edsall J. T. et Blanchard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2337..
(42) Wadano M. — *Ber.*, 1934, **67**, 191.
(43) Schaal R. et Rumpf P. — *C. R. Ac. Sciences* 1949, **228**, 926.
(44) la Mer V. L. et Downes H. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1.840.
(45) Walden P. et Birr E. J. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1932, A**163**, 281.
(46) Wolf J. P. — *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 201.
(47) Bronsted et Wynne-Jones W. — *Trans. Far. Soc.*, 1929, **25**, 59.
(48) *Organic Synthèses*, II coll., 181.
(49) Prytz M. — *Acta Chem. Skand.*, 1947, **1**, 507.
(50) Moss M. L. et Elliott J. H. — *Analyt. Chem.*, 1948, **20**, 784.
(51) Brockmann H. et Meyer E. — *Ber.*, 1954, **87**, 81.
(52) Putnam G. L. et Kobe K. A. — *Trans. Electr. Proced.*, 1938, **74**, 100.
(53) Baldwin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A**162**, 228.
(54) Schaal R. — *C. R. Ac. Sciences* ,1954, **238**, 2.156.
(55) Ziersch P. — *Ber.*, 1909, **42**, 3.799.
(56) Spitzer L. — *Ann. Chim. Appl.*, 1939, **29**, 219.
(57) Morgan J. — *J. Chem. Soc.*, 1931, 3.283.
(58) Juliard B. — *Bull. Soc. Chim.*,, **33**, 1.175.
(59) Fritz J. S. — *Acid-Base Titrations in non aqueous Solvants*, 1952, **31**.
(60) Foster R., Hammick D. et Wardley M. — *J. Chem Soc.*, 1953, 3.817.
(61) Salim. — *Zeit., F. Phys. Chem.*, 1907, **54**, 477.
(62) Radulescu. — *Bull. Soc. Chim. Roum.*, 1935, **17**, 68.

SUR L'EFFET ÉLECTROVISQUEUX. IV

par Mme A. DOBRY

Institut de Biologie, Paris (5e)

(avec la collaboration technique de Mme Vo-Dinh)

Manuscrit reçu le 1-5-55

SOMMAIRE

La viscosité de cinq suspensions de particules sphériques et ionisées a été mesurée en fonction de la concentration, en présence et en absence des électrolytes. Ces suspensions présentent nettement le premier et le second effet électrovisqueux. Les valeurs trouvées pour le premier effet s'accordent bien avec les valeurs calculées d'après la théorie de Smoluchowski lorsque l'épaisseur de la couche double est de même ordre de grandeur que le rayon de la particule ; mais elles leur sont inférieures quand les particules sont petites et l'épaisseur de la couche double est grande. Les valeurs calculées d'après Booth sont inférieures aux valeurs observées.

L'effet électrovisqueux a été défini dans les mémoires précédents (1) (voir en particulier le 3e mémoire), mais pour plus de clarté, je vais en faire une description sommaire.

Il consiste dans l'augmentation de la viscosité d'une suspension de particules ionisées et entourées par une couche double diffuse, par rapport à une suspension analogue, mais dont les particules sont dépourvues de charges électriques. Cette augmentation est la somme de trois effets :

1. distorsion de la couche double qui, par suite des forces de rappel électrostatiques entre la particule et ses ions compensateurs (*), provoque une dissipation d'énergie supplémentaire [premier effet électrovisqueux ou effet de Smoluchowski (2)] ;

2. augmentation du déplacement latéral d'une particule lors de sa collision avec une autre particule, située dans une couche sous-jacente et entraînée avec une vitesse différente [effet no 2 d'Overbeek (3)].

3. augmentation de l'encombrement hydrodynamique provoquée par le changement de la forme de la particule à la suite de son ionisation (effet no 3). Cet effet ne se manifeste que dans les solutions de polyélectrolytes filiformes.

Dans une solution de polyélectrolytes filiformes, les trois effets sont présents simultanément et il est très difficile de déceler la part de chacun dans l'effet global mesuré. Dans les suspensions de particules compactes, le premier effet persiste seul à la concentration limite $C \to 0$; le second effet augmente avec la concentration. La théorie de ces deux derniers effets n'a été faite que pour des particules sphériques. Pour pouvoir comparer la théorie avec l'expérience, il est nécessaire que la suspension satisfasse, en plus de la sphéricité des grains, à toutes les conditions pour lesquelles la théorie a été établie. Ces conditions, énumérées dans mon premier mémoire, sont telles qu'aucune des suspensions jusqu'à présent ne les satisfaisait. Faute de mieux, les essais précédents ont été effectués sur des suspensions soit constituées par des grains non sphériques (par exemple carborundum ou hydroxyde de thorium), soit par des grains insuffisamment ionisés (par exemple nitrocellulose).

J'ai voulu me placer dans de meilleures conditions, en m'adressant à une nouvelle suspension, formée par des grains très fins d'un copolymère d'un acide et d'un monomère vinylique, insoluble dans l'eau. Les grains formés par la copolymérisation d'acide crotonique et d'acétate de vinyle semblaient convenir à cette étude.

Suspension du copolymère acide crotonique-acétate de vinyle.

Pour obtenir cette suspension, le procédé est le même que celui employé pour les grains de nitrocellulose, à savoir la précipitation d'une solution alcoolique étendue du copolymère versée sous agitation dans un grand volume d'eau. La presque totalité du copolymère tombe sous forme de flocons (qui sont éliminés), tandis qu'une faible proportion reste en suspension sous forme de particules ultramicroscopiques. Cette suspension est concentrée et purifiée par ultrafiltration et dialyse. A partir de plusieurs litres d'une suspension faiblement opalescente, on obtient finalement une vingtaine de centimètres cubes d'une suspension blanche comme le lait.

Le copolymère est constitué par 14 % d'acide crotonique et par 86 % d'acétate de vinyle. Le dernier composant rend le copolymère suffisamment hydrophobe pour qu'il soit pratiquement insoluble

(*) *Gegenionen* en allemand, *counterion* en anglais.

dans l'eau. Il semble néanmoins qu'une très faible quantité de la matière se dissout moléculairement, de sorte qu'elle passe à travers l'ultrafiltre et rend le dialysat plus conducteur que l'eau distillée pure.

Les photographies électroniques montrent que les particules sont sphériques et lisses. Comme toutes les particules analogues, elles sont formées par désolvatation d'un microcoacervat, ce qui explique leur compacité. Leur diamètre moyen est de 1.400 à 2.000 Å, mais c'est une grandeur maximum, sujette à une certaine réserve (voir plus loin sur la détermination du diamètre des grains d'une suspension de gomme-gutte). Elles sont faiblement ionisées. A la fin de la dialyse, le pH de l'ultrafiltrat est celui de l'eau pure conservée au contact de l'air, tandis que celui de la suspension est d'autant plus bas que la concentration est plus grande : soit 3,5 pour une concentration de 8 % et 5,0 pour 1,77 %. Conformément à la règle générale, l'addition de KCl (conc. finale 9.10^{-3} *n*) diminue l'ionisation et dans une solution à 8 % le pH monte de 3,5 à 4,87.

L'acide étant faiblement ionisé, j'ai pensé augmenter l'ionisation en transformant le copolymère dans son sel sodique. Malheureusement, les sels alcalins sont solubles dans l'eau.

Les particules soumises au champ électrique migrent vers l'anode avec une vitesse $2,95.10^{-4}$ cm.V^{-1} sec^{-1}. Cette vitesse est celle de la surface de séparation anodique qui reste nette. La surface cathodique, par contre reste immobile, comme si une partie des grains était dépourvue de charges. Le chiffre ci-dessus représente donc une vitesse maximum et non une vitesse moyenne.

Les mesures de viscosité ont été faites au viscosimètre d'Ostwald. Les résultats sont donnés par la figure 1. Les chiffres sont les valeurs de K dans l'équation :

$$\eta = \eta_0 \ (1 + K\varphi)$$

L'influence de la concentration est considérable, ce qui indique un notable second effet électrovisqueux, mais l'extrapolation à l'origine est aisée. La valeur limite K_0 pour une concentration nulle varie selon le degré de dialyse : plus celle-ci est prolongée, plus K_0 est grand : il passe de 3,55 (ultrafiltrat de conductibilité spécifique $\sigma_e \geqslant 6.10^{-6}$) à 4,5 ($\sigma_e = 4,5.10^{-6}\ \Omega^{-1}$). Je n'ai pas pu obtenir d'ultrafiltrat de conductibilité inférieure, probablement à cause de la faible solubilité du copolymère.

1. Premier effet électrovisqueux. D'après la théorie de Smoluchowski, les valeurs de K pour la suspension la plus dialysée ($\sigma_e = 4,5.10^{-6}\ \Omega^{-1}$) devraient s'échelonner de 11,5 à 5,8 pour r = 1.000 Å et de 20 à 6,3 pour r = 700 Å, en admettant pour la vitesse de migration la valeur mesurée de $2,95.10^{-4}$ m/V/sec. (voir le mode de calcul dans le premier mémoire). Mais comme la vitesse moyenne de migration est inférieure à la vitesse maximale mesurée, les valeurs de K devraient être encore plus petites. On ne doit donc pas s'attendre à observer un notable effet électrovisqueux à $c \rightarrow 0$, ce que l'on trouve effectivement.

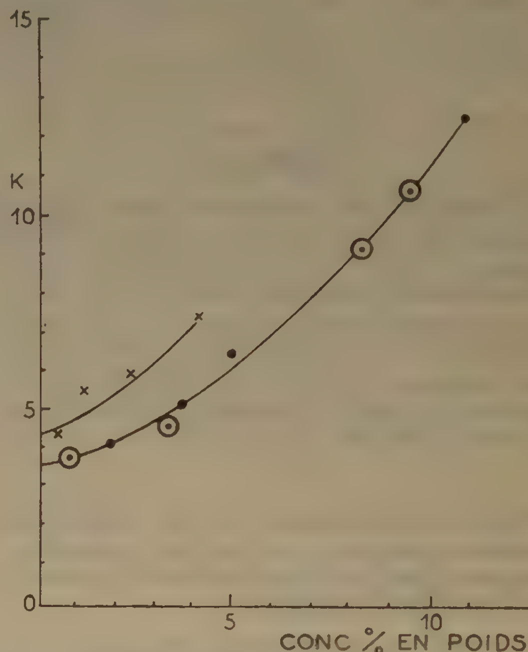


Fig. 1. — Variation du coefficient viscosimétrique K pour les suspensions de copolymère acide crotonique-acétate de vinyle en fonction de la concentration et de la conductivité de l'ultrafiltrat.

× $\sigma_e = 4,5.10^{-6}\ \Omega^{-1}$
• $\sigma_e \geqslant 6.10^{-6}\ \Omega^{-1}$
⊙ + KCl 9.10^{-3} *n*

2. L'influence de la concentration est très notable. La valeur du coefficient K croît rapidement avec l'augmentation de la concentration et devient égale à 12,5 pour un volume partiel des particules de 8,6 %.

Pour voir l'influence des électrolytes sur le second effet, j'ai additionné la suspension d'une solution de KCl (jusqu'à une concentration finale de 9.10^{-3} *n*). Les valeurs de K en fonction de la concentration ne sont pas modifiées, contrairement à ce qu'a observé Overbeek sur une suspension de chlorure d'argent colloïdal. Il se peut que la différence entre son mode opératoire et le mien soit responsable de cette divergence : il a ajouté un électrolyte ayant un ion identique aux ions compensateurs de sa suspension, et dans mon cas, ils étaient différents. La même influence de la nature chimique de l'électrolyte ajouté a été constatée récemment par Donnet [4] sur une suspension de noir de carbone. Or, d'après la théorie

de l'effet électrovisqueux, la nature chimique de l'électrolyte ajouté est indifférente, pourvu que la valence des ions soit la même.

Suspension de gomme-gutte.

La suspension a été préparée d'après la méthode usuelle et séparée en six fractions par centrifugation. Trois de ces fractions ont été employées.

Les suspensions 1 et 2 contenaient des grains très fins, invisibles au microscope au fond clair. Leur diamètre n'a pas pu être mesuré par microscopie électronique : les grains fondaient dans le faisceau électronique. La diffusion de la lumière, par contre, a permis de déterminer leur dimension. Pour la suspension nº 1, le diamètre est 1.880 Å, pour la suspension nº 2 2.200 Å.

La suspension nº 3 contenait des particules très grosses, de diamètre moyen 1,5 μ.

Toutes ces suspensions ont été purifiées par plusieurs décantations du culot de centrifugation et des remises en suspension. Mais comme les suspensions nº 1 et nº 2 sédimentaient de moins en moins vite

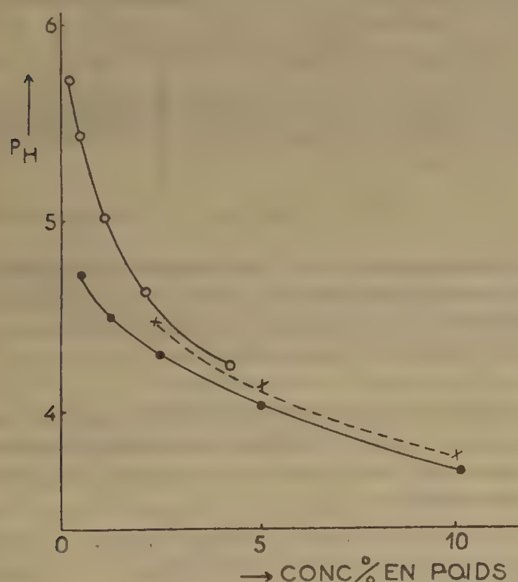


Fig. 2. — Variation du pH des suspensions de gomme-gutte en fonction de la concentration en gomme.

o suspension nº 2.
● suspension nº 1.
× suspension nº 1 additionnée de KCl 1.10^{-3} *n*.

au cours de leur purification, j'ai été obligée de la continuer par ultrafiltration sur un ultrafiltre très poreux. Pour terminer, toutes les suspensions ont été dialysées contre l'eau distilée.

Il a fallu d'abord s'assurer que les grains étaient ionisés. Ils le sont effectivement. Les ions compensateurs sont les ions H^+. Le pH des suspensions varie suivant la concentration en gomme (voir fig. 2). Quand la concentration diminue 16 fois, l'activité des ions H^+ diminue seulement 11 fois, indiquant que le coefficient d'activité augmente avec la dilution, comme pour les solutions colloïdales.

La vitesse de migration (méthode pondérale) dépend de la concentration en l'absence de sels et augmente avec la dilution ; par contre, en présence de KCl, elle en est indépendante et plus grande que dans l'eau pure (fig. 3). Il faut donc la mesurer pour

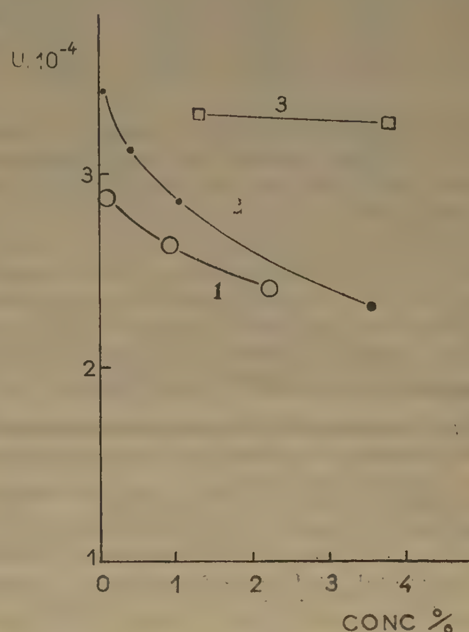


Fig. 3. — Vitesse de migration électrophorétique des suspensions de gomme-gutte. — *Courbes* 1, suspension nº 2. *Courbe* 2, suspension nº 1. *Courbe* 3, suspension nº 1 additionnée de KCl 1.10^{-3}*n*.

toutes les solutions étudiées et extrapoler à la concentration nulle en vue de la comparaison avec la théorie.

Les données viscosimétriques sont rassemblées sur la figure 4.

Premier effet ou effet de SMOLUCHOWSKI. La valeur de K_0 s'obtient par extrapolation aux concentrations les plus faibles. Pour les gros grains (courbe 7 de la fig. 4), cette extrapolation est facile. Les chiffres expérimentaux sont :

Conc % en poids	7,0	3,5	1,75	0,87	0
K............	3,45	3,16	3,07	2,90	2,83

Je rappelle que M. BANCELIN (7) avait obtenu comme valeur moyenne 2,9 ; J. DUCLAUX et D.

SACHS ([8]) la valeur 3,0. Toutes ces suspensions contenaient des particules visibles au microscope.

Pour les petits grains, le second effet électrovisqueux est tellement grand que l'extrapolation à l'origine n'est possible que par la méthode des moindres carrés. Pour les deux suspensions, les données viscosimétriques aux faibles concentrations sont reproduites sur la figure 5. Les valeurs obtenues de K_0 sont rassemblées sur le tableau I.

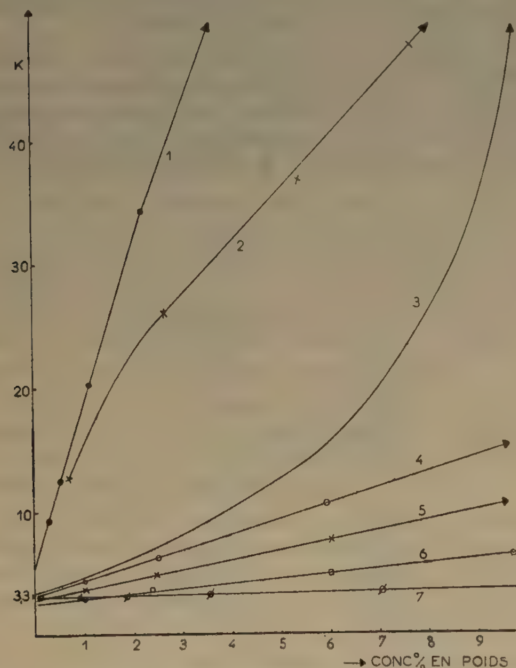


Fig. 4. — Variation du coefficient K pour des suspensions de gomme-gutte en fonction de la concentration. — *Courbe* 1, suspension n° 2. *Courbe* 2, suspension n° 1. *Courbe* 3, suspension n° 1 à pH = 3,68. *Courbes* 4, 5 et 6, suspension n° 1 additionnée de KCl 2, 4 et 10.10^{-4} *n. Courbe* 7, suspension n° 3. — Les flèches sur les courbes indiquent que celles-ci se prolongent vers les points expérimentaux situés en dehors de la figure.

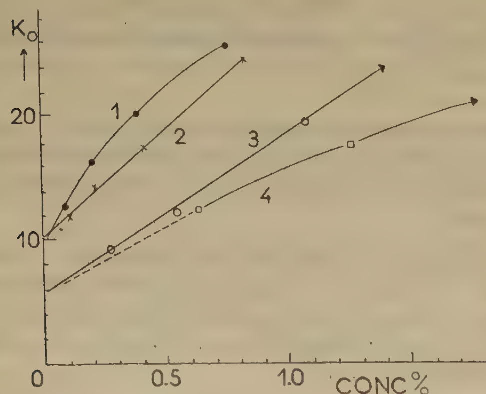


Fig. 5. — Variation du coefficient K pour les suspensions de gomme-gutte en fonction de la concentration. — *Courbe* 1, suspension n° 1 pour $\sigma_0 = 2{,}5.10^{-6}\,\Omega^{-1}$. *Courbe* 2, suspension n° 2 pour $\sigma_0 = 3{,}1.10^{-6}\,\Omega^{-1}$. *Courbe* 3, suspension n° 2 pour $\sigma_0 = 4{,}8.10^{-6}\Omega^{-1}$. *Courbe* 4, suspension n° 1 pour $\sigma_0 = 4{,}7.10^{-6}\Omega^{-1}$

L'effet électrovisqueux de Smoluchowski existe donc certainement et les conséquences en seront tirées dans le mémoire suivant.

Les diverses théories du premier effet sont applicables chacune dans des conditions particulières en rapport avec l'épaisseur de la couche double. Cette épaisseur $I/\varkappa$ ($\varkappa$ étant la fonction caractéristique de DEBYE) a été obtenue par extrapolation à $c \to 0$ des chiffres donnés par la formule classique ; elle est égale à 900 Å pour la suspension 1 et à 1.300 Å pour la suspension 2 dans l'eau pure, c'est-à-dire sensiblement égale au rayon moyen des particules. Nous sommes donc à la limite de validité de la théorie de SMOLUCHOWSKI-HÜCKEL ou celui de KRASNY-ERGEN-HÜCKEL. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Susp. n°	U^0 10^{-6} cm/V sec	σ_0 10^{-4} Ω^{-1}	K_0 Obs.	K_0 Sm-H	K_0 Kr-H
1	3,50	2,5	10,0	14,0	17,3
1	3,50	4,7	6,0	9,1	12,5
2	2,90	3,10	10,35	7,5	10,0
2	2,90	4,8	6,0	5,8	7,4

Pour la suspension n° 1, les valeurs théoriques sont nettement supérieures aux valeurs observées, mais restent de même ordre de grandeur. L'accord est meilleur pour la suspension n° 2.

Le deuxième effet (ou effet d'OVERBEEK) est extrêmement fort avec les petites particules, la valeur de K étant plus que doublée avant que l'on arrive à la concentration 1 %.

Pour mieux l'étudier, il faut rendre le premier effet constant, c'est-à-dire étudier des dilutions variables dans lesquelles l'épaisseur de la couche double est maintenue constante. Pour y arriver, le mieux possible, la gomme étant acide, j'ai maintenu pour toutes les dilutions le pH constant à 3,68. La courbe obtenue (courbe 3 de la fig. 4) est alors entièrement semblable à celle qu'a obtenu OVERBEEK avec l'iodure d'argent. Conformément à sa théorie, l'addition de KCl, même en quantité très faible, provoque une diminution du second effet, d'autant plus grande que la concentration en sel est plus grande (courbes 4, 5, 6 de la fig. 4).

Dans une suspension concentrée (fig. 6), contrairement à ce que j'ai observé sur la suspension du copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, l'addition de HCl a le même effet que celle de KCl, donc cette fois-ci en accord avec la théorie.

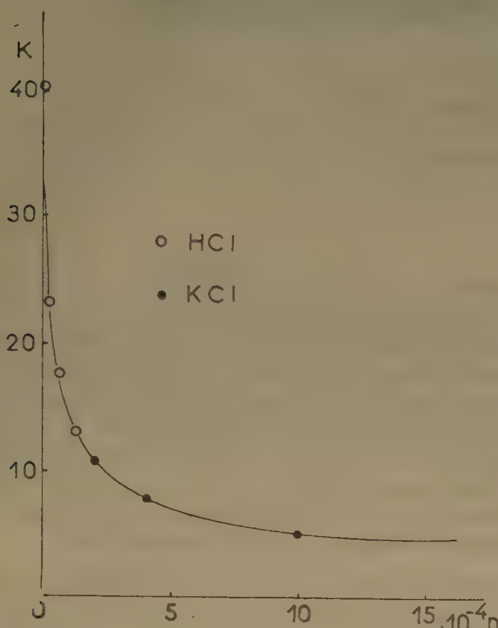


Fig. 6. — Variation de K en fonction d'addition des électrolytes pour une suspension n° 1 de gomme-gutte à 6 % en volume.

Solution colloïdale d'hydroxyde de fer.

Comme les suspensions précédentes avaient des particules relativement grandes et comme l'effet escompté ne pouvait pas être notable, j'ai entrepris les mesures avec une solution colloïdale d'hydroxyde de fer. Elle a été préparée pour l'étude de l'activité des solutions colloïdales et sa préparation a été décrite dans le mémoire correspondant (6).

La photographie électronique a montré que les grains sont sphériques et très petits (diamètre moyen 80 Å). Ils sont ionisés ; leurs ions compensateurs sont des ions Cl^-. Comme dans l'étude sur l'effet électrovisqueux des solutions d'hydroxyde de thorium, l'électrolyte ordinaire en supplément a été l'acide chlorhydrique provenant d'une hydrolyse du colloïde par l'eau. J'ai varié le taux de cet acide, en soumettant la solution à des dialyses successives.

Une difficulté s'est présentée aussi avec cette suspension : au cours de la dialyse, les grains s'associaient progressivement, en donnant des agglomérats, dans lesquels on distinguait bien sur la photographie électronique les particules primitives. Il a fallu, pour pouvoir comparer le viscosité d'une dialyse à l'autre, éliminer ces agglomérats par une centrifugation prolongée (3 heures à 5.000 tours/min.).

Dans le tableau sont réunis les résultats obtenus.

TABLEAU II

HCl ext. n 10^{-4}	Conc. %	Volume partiel φ	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$	K	U 10^{-4} cm/V sec.
20	2,24	0,427	0,0257	13,5	3,9
	1,12	0,214	0,0191	10,0	
	0,59	0,112	0,0159	8,35	
1,445	5,216	0,995	0,0562	29,8	3,46
1,44	2,97	0,568	0,062	32,5	3,73
1,21	1,67	0,319	0,065	34,1	4,0
1,15	0,864	0,165	0,061	32,1	4,3
0,90	0,425	0,081	0,063	33,0	4,6

D'après le tableau, on voit que K_0 augmente quand la concentration en HCl diminue pour atteindre la valeur de 32-33. Le premier effet électrovisqueux apparaît donc nettement. Il est beaucoup plus petit que celui calculé d'après la théorie de Smoluchowski : (K_0 calculé = 2.300). Mais la théorie de Smoluchowski ne s'applique pas dans ce cas : $I/\varkappa$ est environ dix fois plus grand que le rayon de la particule, donc il n'est pas étonnant que la théorie conduise à une valeur erronée.

Par contre, la théorie de Booth est applicable et elle donne pour la solution la plus dialysée :

$\eta_{el} = 1,4$ d'où $K^0 = 3,9$ pour $c \rightarrow 0$
$= 2,5$ d'où $K = 5,0$ pour $c = 0,425$ %
$= 3,5$ d'où $K = 6,0$ pour $c = 0,86$ %

η_{el} étant la contribution des charges électriques à la viscosité.

Il résulte de la comparaison de la valeur expérimentale avec les valeurs calculées qu'aucune des théories ne peut rendre compte de l'effet observé. La valeur réelle se place entre les deux valeurs théoriques extrêmes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Dobry A. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 402 ; 1951, **48**, 28 ; 1953, **50**, 507.
(2) Smoluchowski M. v. — *Koll. Z.*, 1916, **18**, 190.
Krasny-Ergen W. — *Koll. Z.*, 1936, **74**, 172.
(3) Harmsen G. J., Schooten J. V. et Overbeek J. Th. G. — *J. of Coll. Sci.*, 1953, **8**, 64.
(4) Donnet J. B. et Marquier P. — *C. R. Ac. Sci.*, 1954, **239**, 1038.
(5) Booth F. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1950, **203**, 533.
(6) Dobry A. — *Journ. de Chim. Phys.*, sous presse.
(7) Bancelin M. — *C. R. Ac. Sci.*, 1911, **152**, 1382.
(8) Duclaux J. et Sachs D. — *Journ. Chim.-Phys.*, 1931 **28**, 511.

SUR LA VALIDITÉ DE LA LOI DE STOKES DANS LES SUSPENSIONS DE PARTICULES SPHÉRIQUES ET LA DÉTERMINATION DU NOMBRE D'AVOGADRO

par Mme A. DOBRY

Institut de Biologie physico-chimique, Paris

Manuscrit reçu le 1-6-55

La résistance de la particule au déplacement entre dans toutes les expressions donnant le déplacement moyen $\overline{L}$ sous l'influence du mouvement brownien avec le temps t. Pour les particules sphériques, on introduisait jusqu'à présent pour la résistance l'expression de STOKES, de sorte que l'équation pour ces suspensions devenait :

$$\overline{L^2} = \frac{2\,RT}{N} \cdot \frac{1}{6\,\pi\,\eta\,r}\,t \qquad (1)$$

où N est le nombre d'AVOGADRO, η la viscosité du solvant, r le rayon de la particule, R la constante des gaz et T la température absolue.

Le coefficient de diffusion, qui est simplement la moitié du carré du chemin parcouru en unité de temps, est alors égal à :

$$k = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\,\pi\,\eta\,r} \qquad (2)$$

En connaissant le rayon r de la particule et le chemin parcouru en temps t, la relation (1) permet de calculer le nombre d'AVOGADRO N, ce qui a été fait en 1908-1911 par Jean PERRIN (1). Il a obtenu $6{,}83,\ 10^{23}$.

Or, on ne peut guère obtenir de suspensions aqueuses indéfiniment stables qu'avec des particules ionisées. Si la matière ne l'est pas, on est obligé d'ajouter des substances ionisables, ou d'enrober les grains déjà formés par une substance ionisée (par exemple par l'albumine pour une poudre de quartz). Chaque grain stable dans une suspension possède donc une charge électrique et est entourée par un nuage d'ions compensateurs (Gegenionen en allemand).

Comme nous avons vu dans les mémoires précédents (2), le fait de la distorsion de la couche double lors du mouvement de la particule provoque une augmentation de la résistance à ce mouvement par rapport à la résistance purement hydrodynamique. Pour les particules sphériques, la loi de STOKES n'exprime que la résistance hydrodynamique, donc elle est incomplète pour les suspensions usuelles, formées par des particules ionisées. Aussi, en négligeant les forces de rappel électriques dans la détermination du nombre d'AVOGADRO, on commet nécessairement une erreur qui est d'autant plus grande que les particules sont plus petites et que le liquide contient moins d'électrolytes.

Effectivement, J. PERRIN a obtenu un nombre d'AVOGADRO trop grand sur les suspensions de gomme-gutte. S'il n'y a pas d'autres causes d'erreurs, l'effet de freinage électrique lors de mouvement brownien est, dans les expériences de PERRIN environ 12 % de la résistance hydrodynamique. Pour des particules plus petites et en l'absence totale des électrolytes, l'effet peut atteindre une valeur beaucoup plus grande, comme le montre l'effet électrovisqueux.

On a déduit souvent les rayons de particules colloïdales, présumées sphériques, à partir des coefficients de diffusion déterminés expérimentalement, et en se servant de la relation (2). La même cause d'erreur conduit nécessairement à un résultat erroné.

La grandeur des forces de rappel n'étant pas calculable *a priori*, toutes les méthodes reposant sur le mouvement brownien sont donc sujettes à caution. Seules les mesures, effectuées en présence d'un grand excès d'électrolytes et à condition que les suspensions soient stables dans ces conditions, peuvent conduire à un résultat correct. Mais ces deux conditions sont souvent contradictoires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) PERRIN Jean. — *Les Atomes.* Ed. Alcan. 1927, p. 140-155.
(2) DOBRY A. — *Jour. de Chim. Phys.* 1955, **53**, 809.

LA DIMINUTION DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL-LIMITE POUR DES VAPEURS ET DES GAZ ÉLECTRONÉGATIFS SOUMIS A DES DÉCHARGES CONTINUES SANS ÉLECTRODES

par S. R. MOHANTY

Laboratoire Physico-chimique, Banaras Hindu University, India

Manuscrit reçu le 27-5-55

SOMMAIRE

La différence de potentiel limite pour une décharge alternative autonome sans électrodes par l'intermédiaire de gaz et de vapeurs électro-négatifs diminue lorsque la décharge est continue. On en attribue la cause à une diminution de la fonction travail de la surface du diélectrique après que la couche de gaz adsorbée ait été enlevée soit par désorption, soit par action chimique, soit par l'un et l'autre.

Introduction.

On fait passer une décharge autonome alternative sans électrodes [1, 2] dans un gaz sous la différence de potentiel limite minimum [3] V_m ou au-dessus de cette différence de potentiel. V_m est caractérisée par une augmentation brusque du courant i dans le système, par une augmentation de la puissance dissipée et par des vibrations discrètes qui se produisent dans le tracé régulier du courant sinusoïdal (fig. 1), donné par l'oscillographe cathodique. De



Fig. 1. — Oscillogrammes de courant au-dessus et au-dessous de V_m.

même que le potentiel explosif de PASCHEN, V_s, obtenu avec des électrodes métalliques, V_m est fonction de $p\ \delta$(p étant la pression du gaz et δ la distance entre les électrodes), de l'ionisation du système, de la fréquence du potentiel alternatif (V), de la nature de la surface des électrodes, etc.

L'hypothèse de TOWNSEND [4, 5] pour une décharge autonome dans un champ uniforme est la suivante :

$$\frac{\alpha}{\beta}\left(= \frac{1}{\gamma} = \frac{\alpha}{\eta\theta g}\right) = e^{\alpha\delta}$$

α étant le coefficient de TOWNSEND pour l'ionisation due aux chocs d'électrons et β étant un deuxième coefficient que l'on peut interpréter en fonction de γ ou de $\eta\theta g$, caractérisant respectivement la libération secondaire des électrons à la cathode par bombardement par ions positifs, ou par processus photo-électrique dû à des photons qui prennent naissance dans le gaz. Pour chaque ion produit dans le gaz par ionisation due au choc des électrons, il se crée un nombre suffisant d'électrons à la cathode par des processus secondaires pour que $\gamma e^{\alpha\delta}$ garde une valeur stable.

L'auteur a montré [6] que la fonction travail Φ pour la libération des photo-électrons d'une surface de verre exposée à des gaz électro-négatifs, l'oxygène par exemple, diminue pendant une décharge continue. Il s'ensuit donc que V_m devrait également diminuer. Cette diminution serait, toutefois, relativement moins importante lorsque $p\delta$ prend des valeurs plus élevées. Cette condition provient de ce que, pour des valeurs faibles de X/p (X étant le champ), α/p est presque une fonction exponentielle de X/p.

Donc, si :

$$\alpha/p = Ae^{\beta X/p}$$

A et B étant des constantes :

$$V_m = \frac{p\delta}{B}\left[\log\left(\frac{1}{Ap\delta} \quad \log\frac{1}{\gamma}\right)\right]$$

de sorte que V_m ne dépend que très peu de γ (et $\eta\theta g$). Dans ce travail, on étudie la diminution de V_m, en fonction d'une décharge continue, pour de la vapeur d'iode sous faible pression.

Méthode expérimentale et résultats.

Un tube SIEMENS tout en verre (cf. fig. 2), soigneusement nettoyé et dégazé contient de la vapeur d'iode à la pression de 0,15 mm Hg. Les électrodes haute et basse tension sont constituées par une solution aqueuse à dix pour cent de chlorure de

sodium dans le tube intérieur et dans une enveloppe en verre autour du tube extérieur. Ce dispositif est placé dans une autre enveloppe de verre dans laquelle circule de l'eau thermostatée à 25° C (± 0.1° C). A des V différents et croissant de 0,1-1 kV (t.m.s. 50 cycles par seconde), la décharge de courant i pour le tube est observée au moyen d'un galvano-

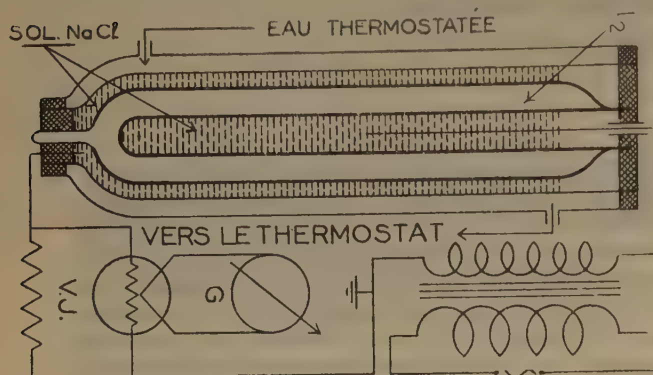


Fig. 2. — Dispositif expérimental.

mètre (G) relié à un couple thermoélectrique du type Cambridge à vide (vacuo-jonction, V.J.). Le tube est ensuite exposé à une décharge continue de 0,8 kV pendant trois heures et, immédiatement après, on procède à une nouvelle détermination de la caractéristique V-i. La figure 3 présente les deux courbes obtenues ; les valeurs de V_m, trouvées par extrapolation, sont égales à 0,38 kV avant la décharge continue, et à 0,31 kV après cette décharge.

Discussion.

Avec des électrodes métalliques plongés dans un gaz, les électrons secondaires responsables du courant de décharge peuvent être identifiés avec le gaz de Fermi du métal. Il n'y a pas de mécanisme simple et décelable, à première vue, pour la décharge entre des surfaces diélectriques (par exemple, le verre) exposées au gaz. Immédiatement en dessous de la limite de la décharge continue, toutefois, il y a une petite région non autonome dans laquelle le champ, à sa valeur maximum, est assez puissant pour causer une ionisation grâce au choc des électrons. Un électron introduit dans le système par une cause extérieure, comme, par exemple, les radiations cosmiques et radio-actives, etc., provoque une avalanche momentanée qui descend sur l'anode. Une neutralisation incomplète pendant ce demi-cycle donne un résidu d'électrons assez faiblement liés dans l'électrode. Ces électrons, au cours du demi-cycle suivant, confèrent à l'électrode qui est maintenant provisoirement la cathode, une activité photo-électrique et une valeur du Φ réduite encore à la valeur Φ' par le champ X, faible en raison de la relation de Schottky (7) :

$$\Phi' = \Phi - \sqrt{X}$$

Une émission secondaire a lieu, en raison des processus γ en $\eta\theta\ g$, et quand, pour une valeur appropriée de V, égale à V_m, le courant dans le gaz dépasse un certain minimum, la décharge devient autonome.

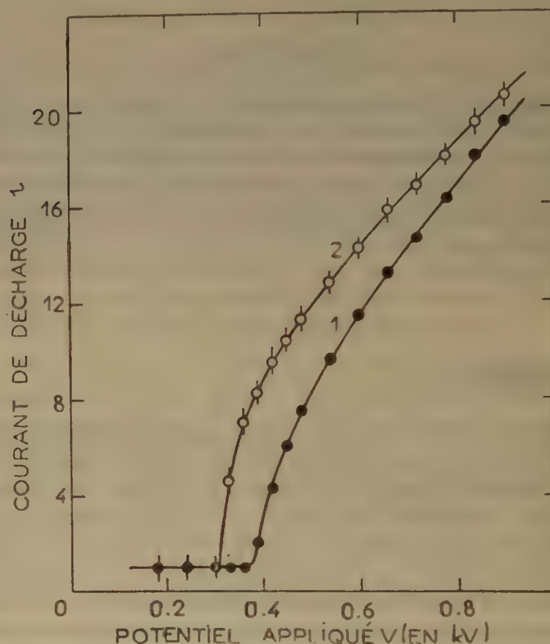


Fig. 3. — Limite (V)-courant (i), caractéristiques de la vapeur d'iode. La courbe 1, avant la décharge continue (V_m = 0,38 kV) ; la courbe 2, après cette décharge (V_m = 0,31 kV

Une couche de gaz adsorbé, d'une épaisseur d'une molécule ou de plusieurs molécules, se forme sur la surface d'une substance solide exposée au gaz. L'adsorption normale selon van der Waals sur une surface libre est instantanée (8, 9) ; les vitesses lentes sont dues soit à une réaction chimique, soit à une absorption chimique, soit à de la diffusion, soit à une dissolution, soit à l'absence de contact entre les molécules et la surface. On sait également (10) que la valeur de Φ d'une surface est augmentée lorsqu'un gaz électro-négatif est adsorbé par la surface. Ainsi, par exemple, Herrmann (11) a constaté que l'émission photo-électrique du platine était diminuée par l'oxygène adsorbé. La diminution constatée pour V_m (0.38 kV à 0.31 kV) de la vapeur d'iode soumise à une décharge continue pendant

trois heures, peut donc être attribuée à une modification analogue dans la fonction travail de la surface de verre, modification entraînée par disparition de la couche adsorbée de la vapeur d'iode électro-négative, soit par désorption ou par une action chimique réciproque avec le verre, ou par les deux ensemble.

Ce travail a été fait sous la direction de M. le Professeur S. S. Joshi, D. Sc. (London), F.R.I.C. (London), F.N.I., directeur, Chemistry Department, Banaras Hindu University, et je tiens à le remercier pour l'intérêt bienveillant qu'il a porté à sa réalisation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mohanty S. R. — *J. Sci. Industr. Res.*, 1954, **13** B, 145.
(2) Mohanty S. R. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 2095.
(3) Joshi S. S. — *Current Sci.*, 1939, **8**, 548.
(4) Townsend J. S. E. — *Electrons in Gases*, Hutchinson's Scientific and Technical Publications, London, 1947
(5) Lœb L. B. — *Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1939.
(6) Mohanty S. R. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1951, **28**, 487.
(7) Schottky W. — *Zeits. f. Phys.*, 1923, **14**, 63.
(8) MacBain J. W. — *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Routledge, London, 1932.
(9) Brunauer S. — *The Adsorption of Gases and Vapours.* Volume I : *Physical Adsorption*, The University Press. Oxford, 1942.
(10) Hughes A. L. et Du Bridge L. A. — *Photoelectric Phenomena*, MacGraw-Hill Book Company, Inc., New-York, 1932.
(11) Herrmann K. — *Ann. d. Phys.*, 1925, **77**, 503.

CONTRIBUTION DES MOMENTS ÉLECTRIQUES A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES EN CHAINE

par Jean MARCHAL et Henri BENOIT

(Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg)

Manuscrit reçu le 1-6-55

---

1. Introduction.

On sait que l'étude de la lumière diffusée par les solutions diluées de macromolécules permet d'obtenir leur rayon de giration moyen $\overline{\rho^2}$ qui fournit des renseignements sur la statistique des chaînes. Malheureusement, l'utilisation de cette méthode est limitée par le fait qu'elle n'est applicable qu'à des molécules dont les dimensions sont de l'ordre du 1/10 de la longueur d'onde employée, c'est-à-dire dont les masses moléculaires sont supérieures à 500.000 environ. C'est pourquoi on a cherché d'autres méthodes qui permettent d'atteindre la statistique de la chaîne et la mesure des moments dipolaires semble être, parmi ces dernières, l'une des plus prometteuses. En effet, par cette mesure, on obtient le carré moyen du moment de la chaîne $\overline{\mu^2}$ dont la valeur dépend évidemment de la grandeur des moments élémentaires portés par la chaîne et de la statistique de celle-ci.

Kuhn [1], puis Debye et Bueche [2] ont calculé la relation qui existe, dans le cas des chaînes suffisamment grandes pour être considérées comme gaussiennes, entre la grandeur mesurée et la statistique de la chaîne. Ils ont comparé ce résultat à ceux que fournit la diffusion de la lumière.

Or, on sait que deux phénomènes peuvent amener un écart entre la statistique de Gauss et la statistique réelle de la chaîne :

a) la chaîne peut être trop courte pour que la loi de Gauss, valable uniquement pour un nombre infini de chaînons, soit applicable ;

b) l'encombrement de la chaîne peut lui aussi jouer un rôle et différents auteurs [3] ont montré que si l'on en tient compte, on arrive à des résultats légèrement différents.

Dans ce travail, nous nous sommes donc efforcés de mettre en évidence cet écart et dans ce but, afin de bien préciser les possibilités de la méthode, nous avons étudié une série de polymères : les polyoxyéthylèneglycols et leurs dérivés diéthoxylés en fonction du degré de polymérisation en nous intéressant surtout aux faibles poids moléculaires.

2. Détermination des moments électriques.

La détermination des moments électriques des molécules polaires en solution dans un solvant non polaire est bien connue. Cependant, nous avons utilisé une méthode simplifiée, proposée par Guggenheim [4] qui doit convenir au mieux à ce genre d'étude comparative des moments des membres d'une même famille de polymères et nous la signalons ici.

Cette méthode simplifie considérablement l'expérimentation : grâce à elle, en effet, la mesure des densités des solutions devient inutile. On obtient donc le moment d'un corps polaire à partir de mesures des constantes diélectriques statiques ε et des indices de réfraction n des solutions en fonction de la concentration en poids du soluté w et à température constante.

Si cette méthode entraîne une certaine incertitude sur les valeurs absolues des moments μ, l'erreur relative à laquelle elle conduit, lorsque l'on compare les moments de polymères uniquement différenciés par le degré de polymérisation est très faible, et ne doit pas dépasser les erreurs expérimentales. En utilisant cette méthode, le moment, exprimé en unités Debyes, est fourni par la formule :

$$\overline{\mu^2} = 4{,}92 \times 10^{-4} \times \mathrm{T} \times \frac{1}{(\varepsilon_0 + 2)^2} \times \frac{\mathrm{M}}{d_0} \times (\alpha - \beta)$$

avec :

$$\alpha = \lim_{w \to 0} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{w}$$

$$\beta = \lim_{w \to 0} \frac{n^2 - n_0^2}{w}$$

Dans ces formules, T est la température absolue, M la masse moléculaire du soluté, ε_0, n_0 et d_0 étant respectivement la constante diélectrique, l'indice de réfraction et la densité du solvant à la température T.

α et β sont obtenus par évaluation graphique de la pente à l'origine des courbes ε et n^2 en fonction de w.

n est mesuré, suivant les cas, à l'interféromètre de Zeiss ou au réfractomètre de Pulfrich. ε est mesuré avec un appareil que nous avons construit dans notre laboratoire et que nous allons décrire.

3. Appareil de mesure des constantes diélectriques. Principe.

Principe.

La mesure a pour but de déterminer pour chaque solution étudiée, la différence entre sa constante diélectrique ε et celle du solvant pur ε_0.

Les concentrations utilisées doivent être aussi faibles que possible pour éviter les interactions entre les molécules du soluté, ce qui nous oblige à réaliser un appareil permettant la mesure précise de la variation correspondante ΔC de la capacité de la cellule qui contient successivement la solution et le solvant. Si C est la capacité de la cellule, nous avons directement :

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\Delta C}{C}$$

Parmi les différentes méthodes de mesure de ΔC, nous avons choisi celle qui permet de travailler à capacité fixe durant toutes les mesures. La cellule est montée dans le circuit oscillant d'un oscillateur dont la fréquence est toujours ramenée à la même valeur de 1 Mc/s en manœuvrant un condensateur variable étalonné, monté en parallèle avec la cellule. Nous lisons donc directement sur ce condensateur la variation ΔC de capacité. La fréquence de l'oscillateur est, d'une part, suffisamment élevée pour permettre une mesure précise et éviter les phénomènes de polarisation et suffisamment basse, d'autre part, pour que l'on soit sûr d'être en dehors d'une bande d'absorption diélectrique.

La détermination exacte de la fréquence donne la sensibilité nécessaire à la mesure de ΔC. Pour cela, nous mesurons la différence $f_1 - f_0$ entre la fréquence f_1 de l'oscillateur contenant la cellule et la fréquence f_0 égale exactement à 1 Mc/s d'un oscillateur étalon piloté par un quartz.

Au lieu de rendre nulle cette fréquence de battement, ce qui risque toujours de provoquer l'entraînement d'un oscillateur par l'autre, nous avons préféré donner à $f_1 - f_0$ une valeur constante de 4 Kc/s. Cette fréquence de 4 Kc/s est mesurée en la comparant de nouveau à la fréquence fournie par un oscillateur piloté par un quartz travaillant à 2 Kc/s. On forme alors sur l'écran d'un oscillographe cathodique une courbe de Lissajous et f_1 est ramenée à sa valeur constante, lorsque la courbe, qui a la forme d'un huit ne se déplace plus sur l'écran. Nous avons choisi le rapport 2 entre ces deux fréquences pour faciliter le réglage du condensateur variable en observant le point d'intersection des deux boucles.

Réalisation.

La stabilité mécanique et électrique du montage est la difficulté principale, car elle conditionne l'erreur absolue sur les mesures.

Après différents essais, nous avons choisi, pour réaliser l'oscillateur contenant la cellule et le condensateur variable, un montage type Franklin utilisant une double triode comme lampe oscillatrice. On utilise une lampe à chauffage direct, alimentée par des piles, qui permet de limiter considérablement l'échauffement des éléments du circuit et confère donc une grande stabilité à l'oscillateur. La self utilisée présente un coefficient de surtension Q de 400 à 1 Mc/s. Cet oscillateur permet en outre d'avoir une extrémité du circuit oscillant reliée à la masse. Le montage doit être particulièrement rigide avec des connections en fil dénudé de gros diamètre aussi courtes que possible. Le fonctionnement de l'appareil se lira directement sur le schéma de câblage donné par la figure 1.

Le condensateur variable étalonné de type cylindrique utilisé a l'avantage d'être peu encombrant et s'est révélé très fidèle.

La cellule de mesure des constantes diélectriques des liquides est fixée rigidement au châssis de l'appareil. Elle réalise, en métal, la cellule type Sayce-Briscoe [5] en ayant en plus un niveau du liquide bien défini. La figure 2 la décrit succinctement. On peut, à volonté, régler sa capacité de 20 à 80 picofarads, en changeant l'électrode centrale.

La cellule doit être thermostatée au 1/100e de degré par un thermostat à circulation. Les essais nous ont montré qu'il était inutile de thermostater le reste de l'appareil.

Finalement, signalons que ce montage permet d'apprécier des variations de capacité de l'ordre de 10^{-3} pF. L'équilibre une fois réalisé est corrigé facilement en sachant que la dérive dans le temps est toujours dans le même sens et de l'ordre de 2×10^{-3} pF par heure.

La cause d'erreur la plus grande provient évidemment des liquides étudiés et nous admettons que l'équilibre est reproductible à 5×10^{-3} pF d'une série de mesures à l'autre.

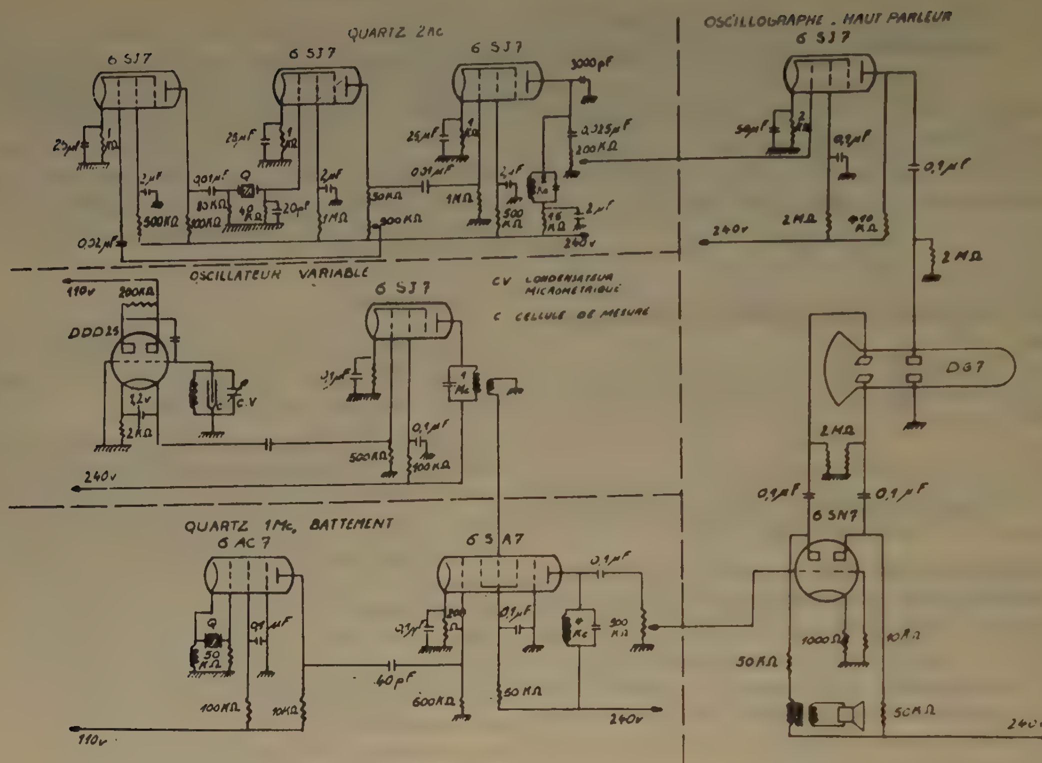


Fig. 1. — Schéma des circuits électriques del 'appareil de mesure de ε.

4. Résultats expérimentaux.

Tous les polymères utilisés ont été préparés par P. Rempp [6].

Nous avons étudié les polyoxyéthylèneglycols (P.O.G.) de formule générale $HO—(CH_2—CH_2—O)_p—H$. Les premiers produits, parfaitement définis, de degré de polymérisation p égal à 2, 6 et 18 ont été obtenus par synthèse. Les produits suivants, de degré de polymérisation plus élevé, ont été obtenus à partir de trois échantillons industriels de masses moyennes différentes. Ces échantillons ont été purifiés par précipitation fractionnée des polymères en solution méthylique par l'éther éthylique. Le dosage des fonctions alcool fournit la valeur moyenne en nombre de la masse moléculaire et permet, en outre, de contrôler l'homogénéité du produit que l'on peut considérer comme satisfaisante si la masse obtenue ne varie plus après plusieurs précipitations successives. Les degrés de polymérisation obtenus sont les suivants : p égal à 79, 136 et 227.

Nous disposons aussi des dérivés diéthoxylés (P.O.G.D.) des di- et hexaoxyéthylèneglycols.

Les mesures, toutes effectuées à 20° C, conduisent aux résultats rassemblés dans le tableau I. Nous avons fait les mesures en solution benzénique en utilisant des concentrations de 5‰ au maximum pour éviter les interactions entre molécules du soluté. La précision obtenue est de l'ordre de 2 % sur $\overline{\mu^2}$.

Tableau I

Résultats expérimentaux

p	M	$d\varepsilon/d\omega$	$dn/d\omega$	$\overline{\mu^2}/n$	μ
		Polyoxyéthylèneglycols			
2	106,10	6,50	— 0,065	2,12	2,52
6	282,20	4,50	— 0,046	1,67	3,42
18	810,60	3,30	— 0,040	1,31	4,98
79	3.500	2,88	— 0,031	1,16	
136	6.000	2,86	— 0,030	1,15(5)	
227	10.000	2,84	— 0,030	1,15	
		Polyoxyéthylèneglycols diéthoxylés			
2	162,10	2,54	— 0,084	1,32	1,99
6	338,30	2,65	— 0,066	1,23	2,93

Si l'on désigne par n le nombre total de moments élémentaires aussi bien alcool que éther, portés par

la molécule, on voit que, pour les P.O.G. $\overline{\mu^2}/n$ décroît rapidement avec n et semble tendre vers une limite voisine de 1,13. Nous ne disposons que de deux résultats pour les P.O.G.D., ce qui rend difficile de conclure. Mais si l'on admet, ce que nous justifierons

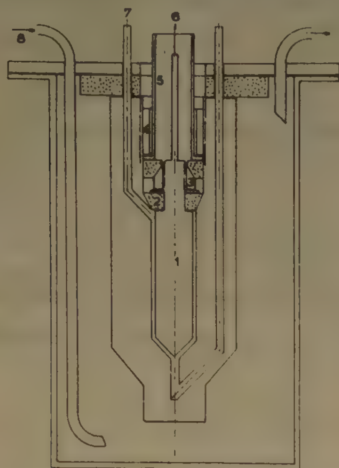


Fig. 2. — Cellule de mesure de ε des liquides.

1. électrode centrale.
2. cône isolant permettant de centrer l'électrode et d'obtenir une étanchéité parfaite.
3. serrage du cône sur l'électrode centrale.
4. blocage maintenant cet ensemble parfaitement rigide.
5. blindage de sortie.
6. vers l'oscillateur.
7. remplissage et vidange de la cellule.
8. arrivée du thermostat.

plus tard, que la limite pour n infini est indépendante de la nature des groupes terminaux, on voit que $\overline{\mu^2}/n$ décroît aussi dans le cas des P.O.G.D.

5. Etude théorique du moment électrique quadratique moyen.

Dans cette partie, nous allons chercher comment on peut expliquer nos résultats en calculant à partir d'un modèle simple, les valeurs théoriques de $\overline{\mu^2}$ pour ces chaînes.

On sait que $\overline{\mu^2}$ est la valeur moyenne du carré de la somme géométrique des moments élémentaires portés par la chaîne. Cette quantité se calcule par les mêmes procédés que ceux que l'on utilise pour évaluer l'écart quadratique moyen $\overline{R^2}$. D'ailleurs la formule de Eyring (7) que l'on utilise pour calculer $\overline{R^2}$ dans le cas des chaînes aliphatiques à rotations libres avait été proposée par cet auteur pour le calcul des moments. Mais on sait que, même si l'on suppose « l'effet de volume » négligeable, les configurations ne sont pas également probables. Les interactions à courtes distances et les empêchements stériques jouent un rôle et limitent les rotations des atomes sur les cônes de valence correspondants. Debye (8), Sadron (9) puis Benoit (10) ont proposé une méthode de calcul permettant de tenir compte de ces restrictions aux mouvements internes des chaînes. Par exemple, si l'on représente sur la figure 3 le squelette d'une chaîne paraffinique, l'atome de carbone C_i se déplace sur le cercle Γ, base du cône de valence de C_{i-1}. Toutes les positions sur Γ ne sont pas également probables et, pour tenir compte de ce fait dans l'évaluation de $\overline{R^2}$, on introduit les quantités $\eta = \overline{\cos\varphi}$ et $\xi = \overline{\sin\varphi}$ qui sont les valeurs moyennes des projections de la position du carbone C_i sur les axes Oz et Ox, Oz étant dans le plan des C_{i-1} C_{i-2} C_{i-3} et Ox étant perpendiculaire à ce plan. Ce calcul permet aussi d'atteindre $\overline{\mu^2}$, et pour le conduire de façon simple dans le cas des polymères que nous devons étudier, nous ferons les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. nous admettrons que tous les atomes constituant le squelette de la chaîne sont équivalents, ce qui revient à ne considérer qu'un seul angle de valence

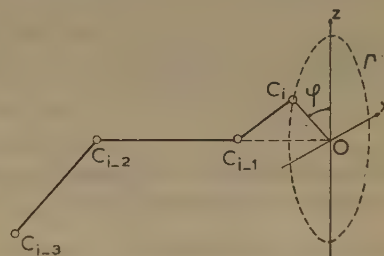


Fig. 3. — Définition du paramètre η.

par exemple l'angle $\widehat{C\text{-}C\text{-}C}$. L'erreur introduite de ce fait est négligeable car les angles $\widehat{C\text{-}C\text{-}C}$, $\widehat{C\text{-}O\text{-}C}$ et $\widehat{C\text{-}O\text{-}H}$ ont des valeurs extrêmement voisines.

2. nous admettrons que $\xi = 0$. Cette seconde hypothèse semble parfaitement justifiée par le fait que les atomes de carbone de la chaîne portent uniquement des hydrogènes. La figure est donc symétrique par rapport au plan des C_{i-1}, C_{i-2}, C_{i-3}, ce qui entraîne bien cette condition. Il n'en était pas de même dans le cas des polychlorostyrolènes étudiés par Debye et Bueche car la présence des cycles benzéniques latéraux porteurs des moments détruit cette symétrie ;

3. nous admettrons finalement qu'il suffit d'un seul paramètre η pour caractériser les rotations de

tous les atomes de la chaîne. Ceci n'est qu'une première approximation. En toute rigueur, il n'y a aucune raison pour que les restrictions de rotation soient les mêmes sur les cônes de valence des carbones et des oxygènes. Cette hypothèse permet de simplifier considérablement les calculs car elle nous conduit à caractériser la chaîne par un seul paramètre. Il ne semble pas cependant que cette façon de procéder doive modifier considérablement l'allure des résultats.

A. *Cas des polyoxyéthylèneglycols diéthoxylés.*

Ce sont les chaînes les plus simples car elles ne portent qu'un seul type de moment élémentaire : c'est le moment caractéristique de la fonction éther oxyde que nous appellerons $\vec{\mu}_E$ et dont on trouve la grandeur dans les tables. La figure 4 représente

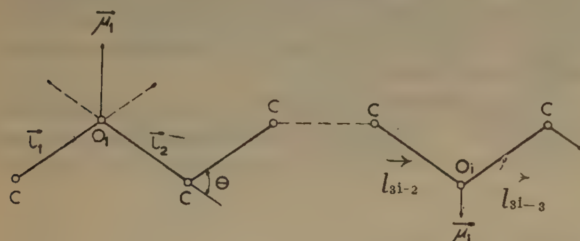


Fig. 4. — Schéma de la chaîne des polyoxyéthylèneglycols diéthoxylés.

le schéma du squelette de la chaîne. Les oxygènes et les moments élémentaires qu'ils portent sont numérotés de 1 à n. On appellera $\vec{l}_i$ le vecteur unitaire porté par chaque liaison et orienté dans le sens des numéros croissants, $\vec{l}$ sera numéroté de 1 à $3n - 1$, à partir de la première liaison C → O de la chaîne jusqu'à la dernière liaison O → C.

Par raison de symétrie, $\vec{\mu}_E$ est porté par la bissectrice de l'angle $\widehat{C\text{-}O\text{-}C}$; nous le décomposerons en ses deux composantes suivant les directions des vecteurs $\vec{l}_{3i-2}$ et $\vec{l}_{3i-1}$, ce qui permet d'écrire directement :

$$\vec{\mu}_i = k\,(\vec{l}_{3i-2} - \vec{l}_{3i-1}) \qquad (1)$$

La constante k étant déterminée par la relation $k = \dfrac{\mu_E}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$ où θ est le supplément de l'angle de valence.

Pour obtenir $\overline{\mu^2}$, il nous faut calculer la valeur moyenne de l'expression $\Sigma_i \Sigma_j \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j$ où la double sommation est étendue à toutes les valeurs de i et j comprises entre 1 et n.

Or, dans le calcul du carré moyen $\overline{R^2}$ d'une chaîne de ce type, on montre que les termes correspondant, à savoir $\vec{l}_i \vec{l}_j$ sont donnés, en posant $\cos\theta = \alpha$, par la relation :

$$\overline{\vec{l}_i \vec{l}_j} = a\lambda_1^{|j-i|} - b\lambda_2^{|j-i|} \qquad (2)$$

où λ_1 et λ_2 sont racines de l'équation

$$\lambda^2 - \alpha\,(1 - \eta)\lambda - \eta = 0, \text{ et :}$$

$$a = \frac{\alpha - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \qquad b = \frac{\alpha - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Nous nous ramènerons donc à cette formule en calculant $\vec{\mu}_i \vec{\mu}_{i+p}$ à partir de la relation (1), on obtient :

$$\vec{\mu}_i \vec{\mu}_{i+p} = k^2\,(2\,\vec{l}_i \vec{l}_{i+3p} - \vec{l}_i \vec{l}_{i+3p+1} - \vec{l}_i \vec{l}_{i+3p-1}) \qquad (3)$$

En remplaçant les produits $\vec{l}_i \vec{l}_j$ par les valeurs tirées de (2), on peut écrire :

$$\overline{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_{i+p}} = k^2\,(B\lambda_2^{3p} - A\lambda_1^{3p}) \qquad (4)$$

avec :

$$A = a.\frac{(1 - \lambda_1)^2}{\lambda_1} \quad \text{et} \quad B = b.\frac{(1 - \lambda_2)^2}{\lambda_2}$$

On obtient donc :

$$\overline{\mu^2} = \Sigma_i \Sigma_j\, k^2\,(B\lambda_2^{3\,|j-i|} - A\lambda_1^{|3j-i|}) \qquad (5)$$

Cette somme s'évalue facilement et, tous calculs faits, on obtient la formule valable quelque soit n :

$$\overline{\mu^2} = n\mu_E^2 + 2\,k^2\left[B.\frac{(n-1)\,\sigma_2 - n\sigma_2^2 + \sigma_2^{n+1}}{(1 - \sigma_2)^2} - A.\frac{(n-1)\,\sigma_1 - n\sigma_1^2 + \sigma_1^{n+1}}{(1 - \sigma_1)^2}\right] \qquad (6)$$

où :

$$\sigma_1 = \lambda_1^3 \quad \text{et} \quad \sigma_2 = \lambda_2^3.$$

Dès que n est grand, cette formule se simplifie et devient :

$$\frac{\overline{\mu^2}}{n} = 2\,k^2\,\frac{(1 - \eta^2)\,(1 - \alpha^2)}{(1 + \eta^2)\,(\alpha^2 + \alpha + 1) - \eta\,(2\,\alpha^2 + 2\,\alpha - 1)} \qquad (7)$$

Dans ce domaine, $\dfrac{\overline{\mu_2}}{n}$ est constant et nous sommes donc bien dans l'approximation de Gauss.

B. *Cas des polyoxyéthylèneglycols.*

Le cas des P.O.G. est un peu plus compliqué. En effet, nous avons les fonctions alcool de moment caractéristique $\vec{\mu}_A$, aux extrémités des chaînes ; ce

sont les moments numérotés $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_n$. $\vec{l}_i$ reste numéroté de la même façon avec la différence que $\vec{l}_1$ et $\vec{l}_{3n-1}$ sont portés par des liaisons O-H.

Nous décomposerons $\vec{\mu}_A$ en ses deux composantes, dont l'une, portée par la liaison O-C, est identique à une composante de $\vec{\mu}_E$, et nous poserons :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 &= k\,(\vec{l}_1 - \vec{l}_2) + k'\,\vec{l}_1 \\ \vec{\mu}_n &= k\,(\vec{l}_{3n-2} - \vec{l}_{3n-1}) - k'\,\vec{l}_{3n-1} \end{aligned} \tag{8}$$

Les formules (9) montrent que les calculs se conduisent de la même façon que précédemment. Il faut seulement séparer dans la double somme les termes contenant le facteur k'. On obtient de cette façon :

$$\begin{aligned} \overline{\mu^2} = {} & 2\,\mu_A^2 + (n-2)\,\mu_E^2 + 2\,k^2 \left[B.\,\frac{(n-1)\,\sigma_2 - n\sigma_2^2 + \sigma_2^{n+1}}{(1-\sigma_2)^2} - A\,\frac{(n-1)\,\sigma^2 - n\,\sigma_1^2 + \sigma_1^{n+1}}{(1-\sigma_1)^2} \right] \\ & - 4\,kk' \left[B'.\,\frac{\sigma_2 - \sigma_2^n}{1-\sigma_2} - A'.\,\frac{\sigma_1 - \sigma_1^n}{1-\sigma_1} \right] \\ & + 2\,k'^2\,[B''\,\sigma_2^{n-1} - A''\,\sigma_1^{n-1}] \end{aligned} \tag{9}$$

en posant :

$$A' = a\,(1-\lambda_1) \qquad \text{et} \qquad A'' = a\,\lambda_1$$
$$B' = b\,(1-\lambda_2) \qquad\qquad\;\; B'' = b\,\lambda_2$$

Ce résultat conduit évidemment, pour n grand, à la même valeur asymptotique que dans le cas des P.O.G.D., c'est-à-dire celle donnée par la formule (7).

C. *Discussion.*

On voit que les formules que nous venons d'obtenir ont la même forme que les formules classiques donnant le carré moyen $\overline{R^2}$ d'une chaîne de ce type. Nous nous contenterons donc de signaler ici les différences entre le comportement de $\overline{\mu^2}$ et celui de $\overline{R^2}$ de ces polymères.

1. On sait que, pour une chaîne donnée, quand on fait croître η de -1 à $+1$ (la valeur -1 correspond à une chaîne où tous les atomes sont en position cis et la valeur $+1$ correspond au contraire à la position trans), $\overline{R^2}$ croît de façon continue. Il n'en est pas de même pour $\overline{\mu^2}$. A titre d'exemple, la figure 5 représente pour une chaîne infiniment longue de P.O.G., la variation de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ en fonction de η donnée par la formule (7). Cette courbe a été tracée en prenant pour α la valeur classique 1/3 et a pour équation :

$$\frac{\overline{\mu^2}}{n} = \frac{12}{13}\,\mu_E^2\,\frac{1-\eta^2}{\eta^2 + 0{,}08\,\eta + 1} \tag{10}$$

Nous avons pratiquement une symétrie autour de l'axe des ordonnées. $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ passe par un maximum égal à $\frac{12}{13}\mu_E^2$ pour une valeur de η très voisine de zéro, mais négative. Pour $\eta = \pm 1$ $\frac{\overline{\mu^2}}{n} = 0$ ce qui se vérifie facilement.

On peut donc rendre compte d'une valeur expérimentale de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ par deux valeurs du facteur η, l'une positive, l'autre négative. Le signe de η devra être déterminé soit par une autre expérience soit par des considérations théoriques sur les interactions dans la chaîne.

2. On sait que, η restant constant, le rapport $\frac{\overline{R^2}}{n}$ est une fonction croissante de n si η est >0 et décrois-

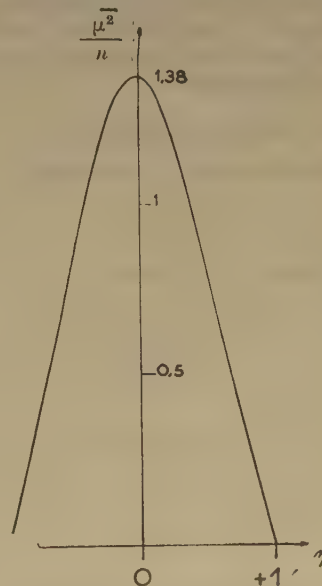


Fig. 5. — Variation de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ en fonction de η.

sante si η est < 0. Benoit et Doty ([11]). Pour $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ il n'en est pas ainsi et quelque soit η, $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ est une fonction décroissante. La valeur de n pour laquelle $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ devient constant est, comme pour $\overline{R^2}$, liée à la grandeur de η : plus η est voisin de $|1|$, plus il faudra attendre longtemps avant d'être dans le domaine de la chaîne de Gauss.

6. Interprétation des résultats.

Nous allons maintenant essayer de voir si le modèle théorique que nous venons d'étudier permet de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus. Pour cela, en prenant pour α la valeur 1/3 et pour les moments éther et alcool respectivement les valeurs $\mu_E = 1{,}22$ et $\mu_A = 1{,}67$ (Debyes) que fournissent les tables, nous ne disposons que du seul paramètre η. Il faut donc déterminer la valeur de η qui fasse coïncider les valeurs expérimentales et théoriques de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$.

Nous calculerons η à partir de la valeur limite de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ que donnent les mesures : c'est-à-dire $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ voisin de 1,13. Cette valeur asymptotique permet d'utiliser la formule (7). En portant dans cette équation les valeurs expérimentales, on obtient deux valeurs différentes $\eta = \pm\ 0{,}30$. Or, tous les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que dans des corps analogues à ceux que nous étudions, c'est la position trans qui est favorisée. Nous choisirons donc $\eta = +\ 0{,}30$ avec le signe plus.

Nous avons calculé les valeurs de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ correspondant aux polymères étudiés et le tableau II permet de

Tableau II

$\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ mesuré et $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ calculé avec $\eta = +\ 0{,}40$

n	$\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ mesuré	$\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ calculé
Polyoxyéthylèneglycols		
3	2,12	2,15
7	1,67	1,58
19	1,31	1,30
80	1,16	1,16
228	1,15	1,15
Polyoxyéthylèneglycols diéthoxylés		
2	1,32	1,26
6	1,23	1,19

comparer ces valeurs avec les résultats expérimentaux. Sur la figure 6, nous avons tracé les courbes théoriques correspondant aux P.O.G. et aux P.O.G.D. et reporté les valeurs expérimentales.

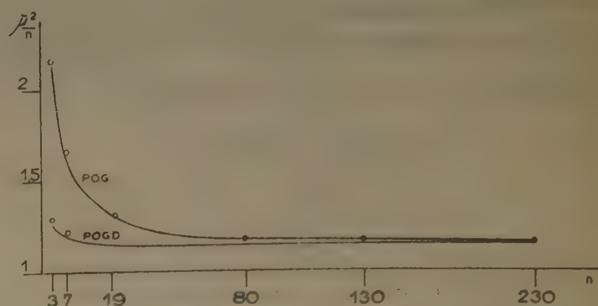


Fig. 6. — Courbes théoriques de $\frac{\overline{\mu^2}}{n}$ en fonction de n avec $\eta = 0{,}30$ et les points expérimentaux.

Nous voyons que l'accord est tout à fait satisfaisant, ce qui justifie les hypothèses théoriques que nous avons proposées pour expliquer le comportement de ces chaînes. Remarquons que cette valeur de η est tout à fait raisonnable et du même ordre de grandeur que celle qui rend compte du carré moyen $\overline{R^2}$ des polymères usuels étudiés par diffusion de la lumière.

Signalons enfin qu'à partir de la valeur de η ainsi déterminée, il est possible de calculer le carré moyen de la longueur de la chaîne ainsi que son rayon de giration pour toutes les valeurs de n.

7. Conclusion.

La mesure des moments dipolaires est donc un moyen de déterminer la statistique des chaînes, de façon tout à fait directe, car il n'est pas soumis aux limitations expérimentales qu'entraîne l'utilisation de la diffusion de la lumière.

Nous avons pu montrer qu'il suffisait de tenir compte des interactions à courtes distances pour expliquer les résultats expérimentaux, c'est-à-dire pour caractériser la chaîne aussi bien dans le domaine où elle obéit à la statistique de Gauss que dans le domaine où elle est trop courte pour y satisfaire. Cette vérification directe de la statistique des courtes chaînes est analogue à celle qu'avaient effectuée Benoit et Doty ([12]) sur des chaînes de nitrocellulose en solution dans l'acétone par diffusion de la lumière, mais le domaine de validité de la mesure des moments dipolaires est beaucoup plus grand et les expériences y sont précises.

Nos expériences confirment les idées généralement admises sur la statistique de chaînes. Elles montrent en plus que dans ce domaine, l'effet de volume, s'il existe, est négligeable. La détermination du paramètre η par cette méthode conduit à la connaissance exacte des dimensions de la chaîne et sera d'un intérêt considérable pour l'étude des théories des viscosités intrinsèques. Jusqu'ici, on utilisait dans le domaine des petites masses, la viscosité intrinsèque pour en déduire les dimensions de la chaîne ; or, comme nous avons déterminé ces dimensions par une autre méthode, il sera possible de vérifier la validité des différentes théories proposées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Kuhn W. — *Helv. Chim. Act.*, 1948, **31**, 1259.

(2) Debye P. et Buèche F. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 589.

(3) Zimm B. H., Stockmayer M. H. et Fixman M. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1716.

(4) Guggenheim E. A. — *Trans-Faraday-Soc.*, 1951, **47**, 573. Cette publication est la conclusion d'une série de travaux orientés dans ce sens, publiés dans la même revue scientifique.

(5) Sayce-Briscoe. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 315.

(6) Nous tenons à remercier Rempp P. pour l'amabilité avec laquelle il nous a prêté ces polymères dont les méthodes de préparation et les propriétés feront l'objet d'une publication ultérieure.

(7) Eyring H. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 746.

(8) Debye P. — Manuscrit polycopié, cité par Benoit (10 *b*)

(9) Sadron Ch. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 145.

(10) Benoit H. — a) *J. Polym. Sc.*, 1948, **3**, 376 ; b) *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 18.

(11) Benoit H. et Doty P. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 958

(12) Holtzer A., Benoit H. et Doty P. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **5**, 624.

CALCUL THÉORIQUE DU DÉVELOPPEMENT AU COURS DU TEMPS D'UNE RÉACTION EN CHAINES RAMIFIÉES

par P. BLANQUET
(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Générale)

Manuscrit reçu le 14-6-55

SOMMAIRE

L'équation des réactions en chaînes de BURSIAN et SOROKIN est résolue dans le cas général en tenant compte de la consommation des réactifs.

Les formules obtenues sont ensuite appliquées au cas particulier où le facteur de ramification est proportionnel à p^n et la durée moyenne de formation d'un chaînon à p^{-1}.

Les formules de SEMENOFF et de BURSIAN et SOROKIN ne sont exactes que dans le cas où $n = 1$. Les formules correctes concernant les autres cas sont données.

1. Notations utilisées.

φ = facteur de ramification.
$\Delta\tau$ = durée moyenne de développement d'un maillon de la chaîne.
n_0 = nombre de centres actifs initiaux se formant par unité de volume et de temps.
w = vitesse de réaction.
p = pression caractérisant la quantité de mélange non encore consommé.
t = temps mesuré depuis le début de la réaction.
θ = temps mesuré avec l'instant où w est maximum pour origine.
n = concentration des centres actifs, n « ordre apparent de réaction » dans $\varphi = kp^n$.
T = température absolue.
x_∞ = quantité de mélange ayant réagi au bout d'un « temps infini ».
D = coefficient de diffusion des centres actifs dans le mélange.
x = abscisse.

2. Introduction.

L'équation de BURSIAN et SOROKIN :

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \varphi n + n_0 = \frac{\partial n}{\partial t}$$

simplifiée en :

$$\varphi n = \frac{dn}{dt} \qquad (1)$$

a été résolue par KOWALSKI (1) pour tout le cours de la réaction (début excepté), en tenant compte de la consommation des réactifs, grâce à des hypothèses équivalant à la loi suivante de dépendance de φ avec la pression :

$$\varphi = ap + \frac{b}{p} \quad (a \text{ et } b = C^{tes}) \qquad (2)$$

La formule obtenue :

$$w = x_\infty \varphi \frac{e^{-\varphi\theta}}{(1 + e^{-\varphi\theta})^2} \qquad (3)$$

conduisant, pour $\theta = 0$ à :

$$w_m = {}^1/_4\, x_\infty \varphi \qquad (4)$$

permet de déterminer φ pour diverses valeurs de la pression initiale et de la température (φ désigne ici la valeur du coefficient de ramification à l'instant $t = 0$).

SEMENOFF en a déduit, par comparaison avec les résultats expérimentaux relatifs à l'oxydation des hydrocarbures :

$$\varphi = Kp^n e^{-E/RT} \qquad (5)$$

La formule obtenue coexistant avec l'hypothèse :

$$\varphi = ap + \frac{b}{p} \qquad (6)$$

il y a là une contradiction que nous nous proposons de lever en calculant les vitesses de réaction sans faire d'hypothèses *a priori* sur la forme des fonctions $\varphi(p)$ et $\Delta\tau(p)$. Les résultats obtenus seront ensuite appliqués à quelques cas particuliers.

3. Formules générales.

Une étude théorique (²) portant sur l'équation complète de BURSIAN et SOROKIN montre que l'évolution de la réaction peut être représentée de façon globale en remplaçant le terme $D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ par une correction apportée à φ. Cette correction dépend de D et du diamètre du récipient.

Nous considérerons donc l'équation simplifiée :

$$\frac{dn}{dt} = \varphi n + n_0 \qquad (6)$$

(dans cette équation, n_0 est une fonction de p, mais nous pourrons le considérer comme constant car il devient négligeable relativement à φn dès que p a varié sensiblement).

En remarquant que :

$$w = -\frac{dp}{dt} = \frac{n}{\Delta\tau};\ w_{t=0} = 0;\ \frac{dn}{dt} = -w \cdot \frac{dn}{dp},$$

et en intégrant, il vient :

$$w = -\frac{1}{\Delta\tau} F(p_1, p) + \frac{n_0}{\Delta\tau} t \qquad (7)$$

où :

$$F(p_1, p) = \int_{p_1}^{p} \varphi \Delta\tau . dp \qquad (8)$$

est une fonction caractéristique du système au même titre que φ ou $\frac{n_0}{\Delta\tau}$.

L'intégration de (8) peut facilement se poursuivre pour les régions du domaine de variation de p où « $\frac{n_0}{\Delta\tau} t$ » devient négligeable, c'est-à-dire en dehors du début de la réaction :

$$w = -\frac{dp}{dt} = \frac{-1}{\Delta\tau} F(p_1, p) \qquad (7 \text{ bis})$$

d'où :

$$t - t_2 = \int_{p_2}^{p} \frac{dp}{\frac{1}{\Delta\tau} F(p_1, p)}$$

On ne peut prendre pour origine ni $t \to 0$ pour lequel la condition $\frac{n_0}{\Delta\tau} t$ négligeable devant $\frac{(F_{p_1,p})}{\Delta\tau}$ n'est pas réalisée, ni p_∞ pour laquelle $t = \infty$. On pourra utiliser l'instant t_m où w est maximun. On a alors, avec les notations indiquées :

$$\theta = \int_{p_m}^{p} \frac{dp}{\frac{1}{\Delta\tau} F(p_1, p)} \qquad (9)$$

où l'indice « m » caractérise les valeurs prises par les variables à l'instant où w est maximum.

Il convient de remarquer que $F(p_1, p)$ n'est pas nécessairement symétrique relativement à ses deux variables. L'éventuelle dissymétrie peut être due, par exemple, à une influence des produits brûlés sur la ramification, la prolongation simple, ou l'arrêt homogènes des chaînes. C'est ainsi que, si la détermination de φ par des procédés utilisant, d'une part, l'étude des vitesses de début de réaction et, d'autre part, la considération de l'évolution de la vitesse au cours du temps, conduisent à des lois différentes en fonction de la pression, il serait injustifié de conclure à la non-validité des hypothèses de SEMENOFF.

La valeur de p_m peut être déduite de la formule (7 bis), en appliquant la condition :

$$\left(\frac{dw}{dp}\right)_m = 0$$

On obtient ainsi p_m en fonction de p_1 :

$$p_m = \text{[racine de l'équation “} \frac{d}{dp}\left(\frac{F(p_1, p)}{\Delta\tau}\right)_{p=p_m} = 0 \text{”]} \qquad (10)$$

Cette même équation :

$$\left[\frac{d}{dp}\left(\frac{F}{\Delta\tau}\right) = \frac{dF/dp}{\Delta\tau} - \frac{F}{\Delta\tau^2} \cdot \frac{d\Delta\tau}{dp}\right]_{p_m} = 0,$$

conduit, en remarquant que $dF/dp = \varphi\Delta\tau$, à :

$$w_m = -\frac{\varphi_m}{\left[\frac{d}{dp}(L\Delta\tau)\right]_m} \qquad (11)$$

Application à quelques cas particuliers.

Supposons, avec SEMENOFF, que :

$$\varphi = Kp^n e^{-E/RT} \text{ et } \Delta\tau = f(T) . 1/p.$$

Pour T = constante, il vient :

$$\varphi = \varphi_1 \left(\frac{p}{p_1}\right)^n \text{ et } \Delta\tau = \Delta\tau_1 \frac{p_1}{p}$$

où l'indice 1 caractérise les valeurs initiales.

Les formules (8) et (7 bis) conduisent alors à :

$$F(p_1, p) = \frac{1}{n} \varphi_1 \Delta\tau_1 \, p_1 \left[\left(\frac{p}{p_1}\right)^n - 1\right]$$

et :

$$w = \frac{1}{n} \varphi_1 p \left[\left(\frac{p}{p_1}\right)^n - 1\right] + \frac{n_0}{\Delta\tau} t$$

Les formules (10) et (11) conduisent à :

$$p_m = (n+1)^{-\frac{1}{n}} p_1 \text{ et } w_m = (n+1)^{-\frac{n+1}{n}} p_1 \varphi_1$$

Pour $n = 1$, on retrouve les formules de SEMENOFF :

$$p_m = \frac{1}{2} p_1 \text{ et } w_m = \frac{1}{4} x_\infty \varphi$$

De même, (9) devient :

$$\theta = \frac{1}{\varphi_1} L \frac{-\left[\left(\frac{p}{p_1}\right)^n - 1\right]}{n\left(\frac{p}{p_1}\right)^n}$$

soit :

$$p = p_1 \frac{1}{(1 + ne^{\varphi_1 \theta})^{1/n}}$$

d'où :

$$w = p_1 \varphi_1 \frac{e^{\varphi_1 \theta}}{(1 + ne^{\varphi_1 \theta})^{\frac{n+1}{n}}}$$

Pour $n = 1$, on retrouve encore les formules de SEMENOFF :

$$p = \frac{p_1}{1 + e^{+\varphi_1 \theta}} \text{ ou } (p_1 - p) = \frac{1}{1 + e^{-\varphi_1 \theta}}$$

$$\text{et } w = p_1 \varphi_1 \frac{e^{-\varphi_1 \theta}}{(1 + e^{-\varphi_1 \theta})^2}$$

(notation de SEMENOFF : $100 \frac{p_1 - p}{p_1} = \xi = \frac{100}{1 + e^{-\varphi\theta}}$

et :

$$w = x_\infty \varphi \frac{e^{-\varphi\theta}}{(1 + e^{-\varphi\theta})^2}$$

Conclusions.

Les formules de SEMENOFF :

$$x_\infty = \frac{1}{2} p_1 ; w = x_\infty \varphi \frac{e^{-\varphi\theta}}{(1 + e^{-\varphi\theta})^2} ; w_m = \frac{1}{4} x_\infty \varphi \text{ et}$$

$$\xi = \frac{100}{1 + e^{-\varphi\theta}}$$

ne sont compatibles avec $\varphi = Kp^n e^{-E/RT}$ que pour $n = 1$.

Pour n quelconque, on doit les remplacer par :

$$p_m = (n+1)^{-\frac{1}{n}} p_1 \varphi ; w = p_1 \varphi_1 \frac{e^{-\varphi_1 \theta}}{(1 + ne^{-\varphi_1 \theta})^{\frac{n+1}{n}}} ;$$

$$w_m = (n+1)^{-\frac{n+1}{n}} p_1 \varphi_1 \text{ et } p = \frac{p_1}{(1 + ne^{\varphi_1 \theta})^{\frac{1}{n}}}$$

Lorsque $\varphi = Kp^n e^{-E/RT}$, les courbes $\log (w_m)_T = f(\log p)$ permettent bien de déterminer n; si toutefois φ est une fonction quelconque de p, ces courbes perdent leur signification, et on n'a même plus :

$$w_m = k \varphi_1 p_1$$

En fait, le facteur de ramification φ est la somme de plusieurs termes correspondant aux phénomènes de propagation simple, de ramification proprement dite, et d'arrêt des chaînes auxquels il convient d'ajouter le terme correctif, fonction du diamètre du récipient et du coefficient de diffusion des centres actifs, dont il a été question au début du paragraphe III. C'est surtout par l'intermédiaire de ce terme que pourrait s'introduire l'interprétation de l'influence des gaz inertes.

Les différents termes entrant dans la constitution de φ peuvent suivre des lois différentes en fonction de la température et de la pression, imposant ainsi à la réaction des allures différentes lorsque, d'un domaine de température à un autre, un terme prépondérant se trouve remplacé par l'un des autres.

Le calcul précédent est susceptible de s'appliquer à des réactions mettant en jeu plusieurs centres actifs à condition que les schémas réactionnels permettent de définir une structure bien définie des maillons. Il ne s'appliquerait plus si le mécanisme de réaction faisait intervenir des réactions aboutissant aux produits finaux par des voies différentes. Cependant, même dans ce cas, on doit trouver des domaines de valeurs de la pression, de la température et de la concentration pour lesquels l'une des voies se trouve prépondérante et pouvoir appliquer ainsi les formules dans des intervalles $(p_1 c_1 T)$ restreints.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SEMENOFF N. — *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford, Clarendon Press, 1935, p. 60 à 65 et p. 85.
(2) *Id.*, p. 58-60.

SPECTRE RAMAN DES CRISTAUX DE RESORCINE α ET β

par DENISE PENOT et JEAN-PAUL MATHIEU
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne

Manuscrit reçu le 15-6-55

SOMMAIRE

Les deux formes cristallines de la résorcine ont des spectres RAMAN de basse fréquence très dissemblables. Relations avec les différences de structure. Rôle des liaisons par hydrogène.

Données cristallographiques.

Les cristaux de résorcine, *m* $C_6H_4(OH)_2$, appartiennent au groupe C_{2v}^9 (P *n a*). Mais, outre la forme stable à la température ordinaire ([5]) et désignée par α, ROBERTSON et UBBELHODE ([12]) ont découvert une forme β stable au-dessus de 74° C. La structure des deux formes a été déterminée au moyen des rayons X : elles diffèrent par les dimensions de la maille et la disposition des molécules.

Nous avons préparé aisément des cristaux de la forme α d'un volume supérieur à 10 cm³, par évaporation à 18° C de solutions contenant 100 g de résorcine, 120 g d'eau et 34 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ([14]). La forme β a été obtenue (*) par fusion et refroidissement lent de la substance fondue dans le vide ([1]). La masse solide est conservée dans une étuve à 80° C et tous les traitements sont faits aux environs de cette température.

Les propriétés cristallographiques relatives à la forme α sont connues ([5]). Nous indiquerons quelques données nouvelles sur la forme β. Il existe deux directions de clivage facile perpendiculaires l'une à l'autre. La méthode du cristal tournant (**) montre que ces plans sont (100) et (010). Le plan des axes optiques est (001) comme dans la forme α ; mais alors que dans celle-ci, l'axe *a* est la bissectrice aiguë, c'est l'axe *b* dans la forme β.

Spectres de Raman.

Le spectre de la résorcine α en poudre a été étudié par VENKATESWARAN ([15]) qui n'y a trouvé qu'une raie.

Les cristaux ont été taillés en forme de parallélépipèdes rectangles dont les arêtes OX, OY, OZ étaient parallèles aux côtés de la maille élémentaire. On a étudié les spectres de RAMAN en faisant coïncider les axes du trièdre OXYZ avec ceux du trièdre d'observation O*xyz* (O*x* : direction d'éclairement, O*y* : direction de diffusion). Le rayonnement excitateur du mercure avait, selon les cas, la longueur d'onde 4.047 Å ou 4.358 Å. Le spectrographe, ouvert à *f*/5, avait une dispersion de 20 Å par mm. La lumière incidente pouvait être polarisée suivant O*y* ou O*z* et on séparait dans le rayonnement diffusé les composantes vibrant suivant O*x* et O*z*. Dans ces conditions, on sait ([8]) qu'il suffit de donner trois orientations relatives différentes aux axes OXYZ et O*xyz*, pour obtenir les valeurs de tous les coefficients ε du tenseur de polarisabilité dérivé qui détermine la diffusion de chaque raie RAMAN et pour fixer le type de symétrie des vibrations correspondantes.

L'étude des cristaux α a été faite de façon complète. Celle des cristaux β l'est beaucoup moins ; ces cristaux, plongés dans un bain d'huile à 80° C pendant la prise des spectres, subissaient en quelques heures une altération due à l'influence de l'éclairement, ce qui limitait la durée des expositions (*). De plus, nous n'avons pas étudié tous les cas d'orientation possibles.

(*) Nous remercions M. P. PESTEIL, qui a mis au point le four que nous avons utilisé et nous a aidés dans cette préparation.

(**) Nous remercions MM. H. CURIEN, Maître de Conférences à la Sorbonne, et BERTHELOT qui ont bien voulu faire cette détermination.

(*) Les cristaux de la forme α subissent également des modifications photochimiques, mais assez lentes pour permettre une étude satisfaisante, à condition de renouveler le cristal étudié.

Les résultats expérimentaux sont donnés par les tableaux I et II. Le tableau I se rapporte aux raies Raman de la molécule de résorcine, communes à la substance fondue (7), à une solution dans l'eau (à l'abri de l'oxygène) et aux deux formes cristallines (raies « internes »). Il contient les fréquences Δν des raies en cm^{-1}, leur polarisation (P = polarisée, D = dépolarisée) pour la solution ; le type de vibration (notation de Placzek) pour les cristaux ; des indications sur leurs intensités (F = forte, *m* = moyenne, *f* = faible, *tf* = très faible). Les raies de types A_2 B_1 B_2 sont caractérisées par un seul coefficient ε du tenseur de polarisabilité dérivé ; les raies de type A_1 le sont, au contraire, par trois coefficients diagonaux. On n'a pas indiqué dans les tableaux ceux de ces coefficients que leur faiblesse n'a pas permis d'observer. L'indication « complexe » indique, pour la forme β, un mélange de types que l'étude incomplète n'a pas permis de séparer.

Les raies 3.053 et 3.074 ont été distinguées des raies du groupe 1.285 à 1.308, en comparant les clichés excités par la raie 4.358 et des clichés où la raie 4.047 existait également dans le rayonnement excitateur. Mais nous n'avons pas répété cette comparaison sur un nombre de clichés suffisant pour déterminer le type de ces raies.

Les accolades réunissent les fréquences des cristaux qui nous ont paru dériver d'une même fréquence de la molécule.

Tableau I

Liquide		Solution		Cristal α			Cristal β		
Δν	I	Δν	I	Δν	Type	I	Δν	Type	I
				244	B_2	*m*			
243	*m*	242	D, *m*	246	A_2	*f*	253	A_2	*m*
				247 à 252	A_1	ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz} : *m*	253	B_2	
				251	B_1	*mf*			
351	*tf*			376	B_2	*tf*	384	B_2	*tf*
				418	A_2	*tf*			
531	*mf*	531	D, *mf*	528,5	B_1	*m*			
				530	B_2	*tf*	527	B_2	*mf*
		545	P, *mf*	540	A_2	*f*			
				544	A_1	ε_{xx}, ε_{yy} : *m*			
610	*tf*	620	D, *tf*	613	B_2	*f*	613	B_2	*m*
				615	A_1	ε_{xx}, ε_{yy} : *m*			
724	*f*			738	A_2	*tf*			
				739 à 744	B_1	*mf*	742	B_1	
				741	B_2	*f*			
748	*m*	745	P, F	742	A_1	ε_{xx}, ε_{yy} : *m* ; ε_{zz} : F	743	A_1	F
				768	A_2	*tf*			
				776	A_1	*tf*	767	A_1	*f*
				998	A_2	*f*			
1.000	F	1.000	P, F	999	B_1	*m*	1.002	B_1	
				1.000	B_2	*f*			
				1.000	A_1	ε_{xx}, ε_{yy} : F ; ε_{zz} TF	1.000	A_1	F
				1.083	B_1	*tf*			
1.078	*f*	1.080	D, *mf*	1.084	A_2	*m*			
				1.085	A_1	ε_{xx}, ε_{yy} : *f*	1.088	complexe	*f*
				1.086,5	B_2	*f*			
1.132	*tf*			1.158	B_1	*tf*	1.155	complexe	*f*
				1.283	A_1	ε_{xx}, ε_{zz} : *f*			
				1.285	B_1	*mf*	1.274	B_1	*m*
1.290	*mf*			1.290	A_2	*f*	1.296	complexe	F
				1.303	B_2	*m*			
				1.307	B_1	*mf*			
1.601	*mf*	1.308	P, *tf*	1.308	A_1	ε_{xx} : *f*, ε_{yy} : *m* ; ε_{zz} : F			
				1.605	A_1	*tf*			
		1.613	D, *m*	1.607	B_2	*f*			
				1.610	A_2	*f*	1.610	complexe	*m*
				1.615	B_1	*tf*			
3.057	*mf*			3.053					
				3.074					
				3.259	A_1	ε_{zz} : *f*	3.250 à 3.280	bande complexe	*m*
				3.276	A_2	*f*			

Le tableau II contient les raies « externes » particulières à l'état cristallin, dues aux fréquences de translation et de rotation des molécules supposées rigides ([13]).

TABLEAU II

Cristal α			Cristal β		
Δν	Type	I	Δν	Type	I
			25	B_1	
			37	A_1 ou B_2	F
45	A_2	*f*			
56	A_1	ε_{xx} *m*, ε_{zz} *tf*	55,5	B_1	
58	B_2	F	57	A_2	
61	B_1	*f*			
79,5	B_1	F	77	B_1	*m*
80,5	A_2	*f*	77	A_2	*m*
82,5	A_1	ε_{xx} *m*F, ε_{yy} et ε_{zz} *f*	77	A_1	ε_{zz} et ε_{xx} F,
83	B_2	F	84,5	B_2	F
100	B_1	F	85	B_1	
100	B_2	*tf*			
101	A_1	ε_{xx} F, ε_{yy} F	105	A_1	ε_{zz} *mf*
106,5	A_2	F			
118	A_1	ε_{xx} *f*, ε_{yy} *m*, ε_{zz} F			
118,5	B_1	*mf*			
121	B_2	*m*			
133	A_2	*tf*	136	A_2	
162	B_1	*m*	140	B_2	

Spectre des vibrations internes.

Dans les cristaux des deux formes, les molécules de résorcine n'ont aucun élément de symétrie. Chacune de leurs oscillations fondamentales, au nombre de 36, doit donner naissance, par couplage entre les quatre molécules de la maille, à quatre raies RAMAN de types A_1, B_1, A_2 et B_2. On est loin de trouver toutes les raies permises à l'état fondu ou en solution. Dans le spectre de la forme α, on observe presque toutes celles qui proviennent des précédentes par couplage et, en outre, quelques autres. Les forces intermoléculaires responsables du couplage produisent des séparations de fréquence certaines, mais qui atteignent rarement 1/100 en valeur relative.

Certaines de ces fréquences se rattachent vraisemblablement aux oscillations fondamentales du noyau benzénique (fig. 1). Les fréquences 3.053 et 3.074 sont dues aux vibrations de valence C-H. Dans le spectre d'absorption infrarouge, on trouve ([4]) deux bandes à 6.135 cm^{-1} (2×3.047) et 5.988 cm^{-1} (2×2.994).

Les fréquences 3.259 et 3.276 cm^{-1} sont dues aux vibrations des groupements OH. Elles coïncident bien avec celle (3.230 cm^{-1}) de la large bande fondamentale observée en absorption ([3]).

Les valeurs des fréquences observées ([4]) à 6.622 (2×3.311) et à 6.289 (2×3.144) pour les deuxièmes harmoniques montrent la forte anharmonicité des vibrations. La largeur des raies RAMAN 3.259 et 3.276 ne dépasse pas 25 cm^{-1}. Cette finesse relative, en comparaison de ce que l'on observe dans les bandes OH des sels minéraux hydratés ([9]) est peut-être due à ce que des fréquences externes et des fréquences acoustiques, avec lesquelles les vibrations OH peuvent entrer en combinaison, ont des valeurs beaucoup plus faibles dans les cristaux moléculaires que dans les cristaux ioniques.

Les valeurs des fréquences de vibration OH sont fortement abaissées par rapport à celles (voisines de 3.500 cm^{-1}) des vibrations des groupes OH libres, ce qui indique l'existence de liaisons par hydrogène entre les molécules. Ce sont, en effet, ces liaisons qui assurent la cohésion des cristaux de résorcine ; les distances O-H ... O sont voisines de 2,70 Å dans les deux formes. On remarquera que les clivages faciles de la résorcine β brisent de telles liaisons. Il n'en est pas de même dans nombre d'autres cristaux organiques ([10]), mais cela se rencontre dans le gypse, par exemple.

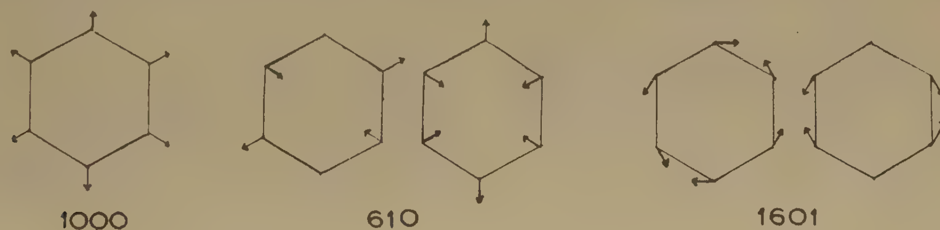


Fig. 1.

Deux raies du spectre RAMAN des cristaux α présentent le phénomène des variations de fréquence avec l'orientation, observées pour d'autres cristaux piézoélectriques ([2]). Leur petit nombre et la faiblesse de ces variations s'expliquent sans doute par le fait que les moments développés par les vibrations sont plus faibles que dans les cristaux ioniques. La raie de type A_1 située vers 250 cm^{-1} a une fréquence

égale à 252 cm^{-1} lorsque l'axe OZ (c) du cristal est perpendiculaire au plan de diffusion xOy, et à 247 cm^{-1} lorsque cet axe est parallèle à Ox ou à Oy. Dans le premier cas, l'angle $(\vec{Z}, \vec{k})$ que fait OZ avec la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$ des ondes élastiques qui interviennent dans la diffusion vaut 90° ; dans les deux autres, il vaut 45°. Le moment électrique développé par les vibrations A_1 étant parallèle à OZ, on conçoit que c'est l'orientation de cette direction qui joue un rôle dans le phénomène observé.

La raie de type B_1 voisine de 740 cm^{-1} a une fréquence 744 cm^{-1} lorsque OX est parallèle à Oz $(\vec{X}, \vec{k} = 90°)$ et 740 cm^{-1} lorsque OX est parallèle à Ox ou à Oy $(\vec{X}, \vec{k} = 45°)$. C'est, cette fois, la direction OX, suivant laquelle est dirigé le moment produit par la vibration, qui joue un rôle privilégié.

Spectre des vibrations externes.

Il comprend les vibrations de translation et les vibrations de rotation (pivotements). A chacun des six degrés de liberté de chaque molécule correspond, par couplage entre les quatre molécules de la maille, une vibration de chaque type de symétrie. Il faut retrancher trois translations d'ensemble, de sorte qu'il existe neuf vibrations de translation, douze de rotation. Celles-ci sont généralement plus actives en diffusion que celles-là [13]. Mais il faut ici tenir compte de leur couplage éventuel, car les molécules n'ont pas d'élément de symétrie. Effectivement, dans le spectre du cristal α, le plus complet, on dénombre dix-sept raies : les librations ne sont pas seules actives.

On peut faire l'hypothèse que les quatre raies dérivées d'une libration des molécules autour du même axe d'inertie ont des fréquences peu différentes. L'examen du tableau II suggère alors que les trois groupes de raies, au voisinage de 80, 100 et 120 cm^{-1} respectivement, sont dus aux trois librations principales.

Cependant, les séparations relatives de fréquences produites par le couplage, c'est-à-dire par les différences des forces intermoléculaires sont, comme il fallait s'y attendre, beaucoup plus importantes sur les vibrations externes dues à ces forces mêmes, que sur les vibrations internes : elles atteignent 5/100.

A partir des données de Robertson [11] et en admettant que le groupe CH et OH occupent l'emplacement des atomes C et O respectivement, on calcule que le centre de gravité G (fig. 2) est à 1,8 Å de l'atome C_1. Les axes d'inertie principaux sont: dans le plan de la molécule, OU suivant l'axe de symétrie et OV ; l'axe OW est perpendiculaire aux précédents. Les moments d'inertie principaux ont pour valeur en g/cm² :

$$I_U = 261{,}38.10^{-38} ; \; I_V = 122{,}27.10^{-38} ; \; I_W = 383{,}65.10^{-38}$$

Connaissant [11] les cosinus directeurs de U, V, W par rapport aux axes X, Y, Z de la maille, on calcule par la méthode de Kastler et Rousset [6] les

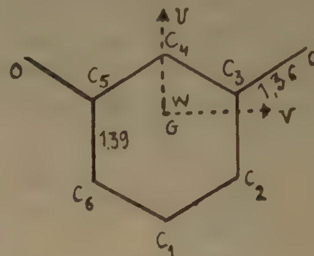


Fig. 2.

tableaux qui déterminent les intensités des raies Raman dues aux librations suivant les trois axes d'inertie principaux :

Résorcine α

Libration d'axe U

	E_X^2	E_Y^2	E_Z^2
M_X^2	0,580	0,009	0,195
M_Y^2	0,009	0,895	0,042
M_Z^2	0,195	0,042	0,034

Pour obtenir l'intensité, chacun des termes de ce tableau doit être multiplié par $\alpha^2 (g_v - g_w)^2$, α désignant l'amplitude de la libration, g_v et g_w les réfractivités de la molécule par rapport aux axes V et W.

Libration d'axe V

	E_X^2	E_Y^2	E_Z^2
M_X^2	0,260	0,198	0,057
M_Y^2	0,198	0,100	0,222
M_Z^2	0,057	0,222	0,682

On doit multiplier par $\beta^2 (g_w - g_u)^2$.

Libration d'axe W

	E_X^2	E_Y^2	E_Z^2
M_X^2	0,420	0,026	0,255
M_Y^2	0,026	0,104	0,399
M_Z^2	0,255	0,399	0,106

On doit multiplier par $\gamma^2 (g_u - g_v)^2$.

Résorcine β

Libration d'axe U

	E_X^2	E_Y^2	E_Z^2
M_X^2	0,041	0,534	0,033
M_Y^2	0,053	0,054	0,393
M_Z^2	0,033	0,393	0,173

Libration d'axe V

	E_X^2	E_Y^2	E_Z^2
M_X^2	0,925	0,035	0,020
M_Y^2	0,035	0,007	0,093
M_Z^2	0,020	0,093	0,769

Libration d'axe W

	E_X^2	E_Y^2	E_Z^2
M_X^2	0,027	0,287	0,094
M_Y^2	0,287	0,416	0,281
M_Z^2	0,094	0,281	0,229

Le couplage sépare chacun de ces tableaux en quatre, caractérisant un type de raie. Aux raies A_2, B_1, B_2 se rapporte un seul coefficient transversal. Les raies A_1 possèdent trois coefficients diagonaux ; c'est ce qui permet de tenter de les identifier, en déterminant pour chacune d'elles, les valeurs relatives des coefficients ε_{XX}^2, ε_{YY}^2, ε_{ZZ}^2 et en les comparant aux coefficients diagonaux des tableaux précédents. Le classement le plus satisfaisant est le suivant :

	XX	YY	ZZ
Lib. U	58	89	3
Δν = 101	F	F	0
Lib. V	26	10	68
Δν = 118	*f*	*m*	F
Lib. W...............	42	10	10
Δν = 82	*mF*	*f*	*f*

Toutefois, ce classement reste incertain, car l'ensemble des raies d'un même groupe n'a pas les intensités prévues, ainsi que le montre la comparaison des résultats du tableau I et des prévisions des tableaux d'intensités.

		XY	YZ	ZX
Lib. U	th.	0,9	4	19
	exp.	F	*tf*	F
Lib. V	th.	19	22	5
	exp.	*tf*	*m*	*mf*
Lib. W	th.	2	40	25
	exp.	*f*	F	F

C'est sans doute qu'ici comme dans d'autres cas [13] l'ellipsoïde de réfractivité de la molécule dans le cristal peut différer notablement de celui de la molécule isolée.

Pour la résorcine β, les données expérimentales sont trop restreintes pour permettre une tentative d'attribution. Cependant, le groupe de raies à 77 cm^{-1} pourrait correspondre à la libration V :

	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
Lib. V	92	0,7	77	3,5	9	2
Δν = 77	F	0	F	*m*	?	*m*

Si ce classement est correct, on voit que le passage de la forme α à la forme β entraîne un fort abaissement relatif des fréquences de libration. Les fréquences les plus basses des deux spectres, provenant probablement des vibrations de translation, montrent une diminution semblable.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bridgman. — *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 1925, **60**, 303.
(2) Couture L. et Mathieu J. P. — *Comptes Rendus Acad. Sc. Paris*, 1950, **231**, 839.
(3) Dai es M. M. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 577.
(4) Ellis J. W. et Bath J. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 866.
(5) Groth P. — *Chemische Kristallographie*, Leipzig, 1908, IV.
(6) Kastler A. et Rousset A. — *Journ. de Phys.*, 1941, **2**, 49.
(7) Kohlrausch K. W. F. et Pongratz A. — *Wien. Ber.*, 1934, **143**, 358.
(8) Mathieu J. P. — *Spectres de Vibration*, Paris, Hermann, 1945.
(9) Mathieu J. P. — *Journ. Chimie Phys.*, 1953, **50**, C 79.
(10) Pauling L. — *The Nature of Chemical Bond*. New-York, 1939.
(11) Robertson J. M. — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1936, A **157**, 79.
(12) Robertson J. M. et Ubbelhode A. R. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A **167**, 122.
(13) Rousset A. — *La diffusion de la lumière*, Paris, Gauthier-Villars, 1947.
(14) Seidell. — *Solubilities of Organic Compounds*.
(15) Venkateswaran C. S. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1938, A **8**, 448.

ERRATUM

Mémoire E. COLLINSON, F. S. DAINTON et G. S. Mc NAUGHTON

Rendements moléculaire et radicalaire dans les solutions aqueuses d'acrylamide irradiées avec des rayons X de 50 et 220 Kv.

Journal de Chimie Physique 1955, **52,** 556.

— Page 563, à la fin de l'avant-dernier paragraphe, au lieu de $6{,}3 . 10^{-3}$ lire : $6{,}6 \pm 0{,}7$ ″.

TABLE DES MATIÈRES

TOME 52. — 1955

Alexander (Peter). — Voir *Charlesby (Arthur)* 693
Alexander (Peter.). — Voir *Fox (M.)* 709
Alfieri (R.). — Voir *Gougerot (Louis)* 382
Anderson (Leigh C.). — Voir *Harmer (David E.)* 666
Andrussow (Léonide). — Conductibilité thermique, viscosité et diffusion en phase gazeuse. X. — Relation entre les coefficients de ces phénomènes et l'équation de MAXWELL 295
Benoît (Henri). — Voir *Marchal (Jean)* 818
Benoît (René). — Etude paramagnétique des composés binaires 119
Benoît (René). — Les liaisons de valence dans quelques composés binaires 201
Bernanose (André). — Sur le mécanisme de l'électroluminescence organique 396
Bernanose (André) et Vouaux (Paul). — Relation entre l'électroluminescence organique et la concentration en produit actif 509
Berry (Paul J.). — Voir *Burton (Milton)* 656
Berthier (Gaston). — Configurations électroniques incomplètes. II. Etude par la méthode du champ moléculaire self-consistant de certains radicaux et biradicaux organiques 141
Berthier (Gaston). — Détermination des coefficients d'autodiffusion par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes. II. Cas d'une résistance au transfert de la matière sur la surface de séparation des phases 41
Berthier (Gaston). — Voir *Pullmann (Bernard)* 114
Berthod (Hélène). — Voir *Pullman (Alberte)* 779
Besson (Jean) et Mathé (Marguerite). — Etude expérimentale simplifiée du comportement électrochimique d'un métal. Cas particulier des ferrosiliciums en solution alcaline 473
Bizouard (M.). — Voir *Doucet (Y.)* 747
Blanquet (P.). — Calcul théorique du développement au cours du temps d'une réaction en chaînes ramifiées 826
Bonet-Maury (P.) et Patti (F.). — Effets des rayonnements ionisants sur la catalase 616
Bonnemay (Maurice). — Sur la courbe de polarisation cathodique de l'hydrogène sur platine platiné 48
Bonnet (Jacques). — Voir *Persoz (Bernard)* 157
Bouby (L.) et Chapiro (A.). — Radiolyse des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) dans les solvants organiques 644
Burton (Milton), Berry (Paul J.) et Lipsky (S.). — Luminescence induite par les radiations. I. Solutions ternaires et quaternaires de cyclohexane, benzène, *p*-terphényle et d'oxygène 656
Busnel (René-Guy) et Degrois (Maurice). — Observations de phénomènes se développant dans les liquides soumis à des ultra-sons en présence de divers gaz à des pressions variables 279
Capron (P. C.) et Gilly (L. J.). — Sur l'existence d'une différence dans la rétention des isomères nucléaires du Br à la suite de la capture radiative de neutrons 505
Cerf (Roger). — Quelques remarques sur la théorie de l'effet MAXWELL des solutions de macromolécules 58
Chapelle (Jean) et Taurel (Mlle Lucienne). — Etude de la diffusion RAYLEIGH par le quartz 307
Chapiro (Adolphe). — Action des rayons γ sur les polymères à l'état solide. I. Réticulation du polyéthylène 246
Chapiro (Adolphe) et Migirdicyan (Eva). — Sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle par les rayons γ 439
Chapiro (A.). — Voir *Bouby (L.)* 644
Chapiro (Adolphe), Magat (Michel), Prévot-Bernas (Annette) et Sebban (Jeanne). — Polymérisation radiochimique des monomères vinyliques 688
Charlesby (Arthur) et Alexander (Peter). — Réticulation des polymères en solution aqueuse par les rayons gamma 693
Charuel (R.) et Traynard (Ph.). — Microcalorimètre différentiel. Etude de la stabilité 441
Cohn (Mme Ch.). — Voir *Duclaux (M. J.)* 323
Collinson (E.), Dainton (F. S.) et MacNaughton (G. S.). — Rendements moléculaire et radicalaire dans les solutions aqueuses d'acrylamide irradiées avec des rayons X de 50 à 220 kV 556
Coriou (H.), Dirian (J.) et Huré (J.). — Une électrode de référence utilisable dans des bains fondus de fluorures 479
Cottin (M.) et Lefort (M.). — Sur le mécanisme chimique primaire de radiolyse de l'eau 545
Dainton (F. S.). — Voir *Collinson (E.)* 556
Dale (W. M.) et Russell (C.). — Action des rayonnements ionisants sur la catalase en présence de cystéine, cystine et glutathion 620
Danon (Jacques). — Remarque sur les méthodes statistiques de dérivation de la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption sur une surface hétérogène 392
Degrois (Maurice). — Voir *Busnel (René-Guy)* 279
Deschamps (Jean). — Voir *Josien (Marie-Louise)* 213
Dirian (J.). — Voir *Coriou (H.)* 479
Dobry (Mme A.) La notion d'activité dans les solutions colloïdales 401
Dobry (Mme A.). — La notion d'activité dans les solutions colloïdales. II. L'activité et la pression osmotique 447
Dobry (Mme A.). — Sur l'effet électro-visqueux. IV. 809

Dobry (Mme A.). — Sur la validité de la loi de Stokes dans les suspensions de particules sphériques et la détermination du nombre d'Avogadro 814
Dognon (A.) et Simonot (Mlle Y.). — Importance de diverses conditions expérimentales dans l'action des ultra-sons... 486
Donaldson (D. M.) et Miller (N.). — Etudes quantitatives des réactions radiochimiques. III. Oxydation du sulfate ferreux par les particules β........ 578
Doucet (Y.) et Watelle (Mme G.). — La floculation des colloïdes par des mélanges d'électrolytes........ 65
Doucet (Y.) et Bizouard (M.). — Comparaison critique des méthodes cryométriques 747
Duclaux (M. J.) et Cohn (Mme Ch.). — Le mécanisme de l'action lyotrope. VII. 323
Draganic (I.) et Sutton (J.). — Effets chimiques de l'irradiation par des particules lourdes : emploi du système sulfate ferreux-sulfate de lithium comme dosimètre simultané de neutrons thermiques et de radiations ionisantes 327
Draganic (Ivan). — Décomposition d'acide oxalique en solution aqueuse aérée, sous l'influence de doses γ très élevées.. 511
Draganic (Ivan). — Action des rayonnements ionisants sur les solutions aqueuses d'acide oxalique 595
Dubois (J. E.) et Walisch (W.). — Mise au point d'une méthode de coulométrie dynamique pour l'étude des équilibres céto-énoliques 774
El Komoss (S. G.). — Voir *Nikitine (S.)* 108
El Komoss (S. G.). — Voir *Nikitine (S.)* 503
Fox (M.) et Alexander (P.). — Post-effets dans la polymérisation des solutions aqueuses d'acide méthacrylique amorcée par les rayons X 709
Gilly (L. J.). — Voir *Capron (P. C.)* 505
Gordon (Sheffield). — Voir *Hart (Edwin J.)* 570
Gougerot (Louis) et Alfieri (R.). — L'impédance du fer passif dans l'acide nitrique........ 382
Gray (L. H.). — Problème des relations entre le rendement radiochimique et les aspects physiques de la qualité des radiations 519
Haïssinsky (M.). — Remarques sur l'évolution récente de la chimie des radiations des solutions aqueuses 513
Harmer (David E.), Martin (Joseph J.) et Anderson (Leigh C.). — Les effets du rayonnement γ sur la chloruration des hydrocarbures aromatiques 666
Hart (Edwin), Gordon (Sheffield) et Hutchison (Dwight A.). — Formation d'eau oxygénée par action des rayons gamma sur des solutions aqueuses ^{16}O ^{18}O-H_2 ^{16}O 570
Hennaut-Roland (Mme). — Voir *Timmermans (M. J.)* 223
Huré (J.). — Voir *Coriou (H.)* 479
Hutchison (Dwight A.). — Voir *Hart (Edwin J.)* 570
Josien (Marie-Louise) et Lascombe (Jean). — Influence des solvants sur la vibration de valence C = O de l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone 162
Josien (Marie-Louise) et Deschamps (Jean). — Etude infra-rouge et diagrammes moléculaires de quelques paraquinones polycycliques 213
Julg (André). — Structure électronique de l'heptafulvène. Etude par la méthode du champ moléculaire self-consistent.. 50
Julg (André). — Etude de l'azulène par la méthode du champ moléculaire self-consistent 377
Julg (André) et Pullman (Bernard). — Recherches complémentaires sur la structure du fulvène et de l'heptafulvène. Incorporation du procédé de Pariser et Parr dans la méthode du champ moléculaire self-consistent........ 481
Lajorgue-Kantzer (Mme D.). — Dissolution anodique du cuivre. I. Mécanisme en solution d'acide phosphorique concentré 314
Lagrenaudie (J.). — Propriétés des semi-conducteurs composés B-Al 34
Lascombe (Jean). — Voir *Josien (Marie-Louise)* 162
Lautout (Mlle M.). — Luminescence du quartz fondu sous l'action des radiations ionisantes 169
Lautout (Mlle M.). — Spectre d'émission du quartz fondu irradié par les rayons X. Rôle des impuretés et de l'état vitreux 176
Lautout (Mlle M.). — Spectre d'absorption et courbe de thermoluminescence du quartz fondu irradié par les rayons X ou γ 259
Lautout (Mlle M.). — Photostimulation et coloration du quartz fondu irradié par les rayons X ou γ........ 267
Leach (Sydney). — Résonance de Fermi dans le spectre d'émission du benzène 12
Leach (Sydney). — Les spectres d'émission de l'eau et de l'eau lourde........ 492
Lecamp (Maurice). — Voir *Pannetier (Guy)* 347
Lefort (M.). — Voir *Cottin (M.)* 545
Leman (Gérard) et Lepoutre (Gérard). — Effet thermoélectrique en solutions électrolytiques. II. Calcul des entropies absolues de transport 764
Lepoutre (Gérard). — Voir *Moreau (Charles)* 498
Lepoutre (Gérard). — Voir *Leman (Gérard)* 764
Leray (J.). — Réalisation d'un appareil de biréfringence d'écoulement à rotor extérieur : application à l'étude de la polydispersité d'une solution de virus de la mosaïque du tabac 753
Lipsky (S.). — Voir *Burton (Milton)* 656
Loiseleur (J.). — Synthèses chimiques consécutives à l'action des radiations ionisantes 625
MacNaughton (G. S.). — Voir *Collinson (E.)* 556
Magat (Michel). — La localisation de l'hydrogène dans les cristaux au moyen des méthodes spectrométriques infra-rouges. Hyperfréquence, spectre Raman 272
Magat (Michel). — Voir *Chapiro (Adolphe)* 688
Magée (John L.). — Schéma de diffusion des radicaux autour des trajectoires des particules ionisantes dans les liquides 528
Marchal (Jean) et Benoît (Henri). — Contribution des moments électriques à l'étude des solutions de macromolécules en chaîne 818
Martin (Joseph J.). — Voir *Harmer (David E.)* 666
Mathé (Marguerite). — Voir *Besson (Jean)* 473
Mathieu (Jean-Paul). — Voir *Penot (Denise)* 829
Mavridès (Mlle). — Données thermodynamiques relatives aux équilibres entre isoagglutinines α et agglutinogènes A.. 1
Médard (Louis). — La chaleur de combustion de la diphénylamine et l'énergie de la liaison N-N........ 467

Medvedev (S. S.). — Formation de radicaux libres dans les processus de photopolymérisation et de polymérisation radiochimique 676
Miller (N.). — Voir *Donaldson (D. M.)* 578
Migirdicyan (Eva). — Voir *Chapiro (Adolphe)* 439
Mohanty (S. R.). — La diminution de la différence de potentiel-limite pour des vapeurs et des gaz électronégatifs soumis à des décharges continues sans électrodes 815
Moreau (Charles) et Lepoutre (Gérard). — Effet thermoélectrique dans les électrolytes. I. Etude thermodynamique... 498
Moser (Carl M.). — Sur les coefficients L.C.A.O. du naphtalène obtenus par une approximation semi-empirique de la méthode du champ self-consistent 24
Nikitine (S.) et El Komoss (S. G.). — Théorie des perturbations dans l'approximation du modèle métallique. Application au changement du spectre d'absorption par substitution 108
Nikitine (S.) et El Komoss (S. G.). — Sur l'étude de la pyronine, la rosamine et la rhodamine B, dans l'approximation du modèle métallique, en tenant compte des ramifications (M.M.R.)........ 503
Owe Berg (T. G.). — La vitesse de dissolution du titane dans l'acide phosphorique 363
Pannetier (Guy), Lecamp (Maurice) et Sicard (Adrien). — Mesure de la vitesse de combustion par la méthode de la bulle de savon 347
Patti (F.). — Action des rayons X sur des solutions diluées d'uranine S 38
Patti (F.). — Action radiochimique des rayons X sur des solutions diluées d'éosinate de sodium........ 77
Patti (F.). — Voir *Bonet-Maury (P.)* 616
Penot (Denise) et Mathieu (Jean-Paul). — Spectre Raman des cristaux de résorcine α et β 829
Persoz (Bernard) et Bonnet (Jacques). — Biréfringence mécanique d'un polyester........ 157
Pouradier (M. J.). — Voir *Raynaud (Mme H.)* 133
Pouradier (J.). — Voir *Venet (Mlle A.)* 779
Prevot-Bernas (Annette). — Voir *Chapiro (Adolphe)* 688
Pullman (Alberte) et Berthod (Hélène). — L'étude du butadiène par la méthode des « atomes dans la molécule »....... 779
Pullman (Bernard) et Berthier (Gaston). — Le pouvoir de conjugaison des carbones aromatiques et l'effet bathochrome des méthyles 114
Pullman (Bernard). — Voir *Julg (André)* 481
Raynaud (Mme H.) et Pouradier (M. J.). — Etude de la précipitation des mélanges d'iodure et de bromure d'argent. Premier mémoire 133
Renaud (Pierre). — Effet des ultra-sons dans les solutions d'iodure de potassium 339
Renaud (Pierre). — Effet des ultra-sons sur les solutions pyridiques de macromolécules 367
Rey-Dhaussy (Monique). — Etude des propriétés diélectriques de quelques substances biologiques........ 150
Russell (C.). — Voir *Dale (W. M.)* 620
Sabatier (G.). — Cinétique de la déshydratation de quelques silicates 60
Salvinien (Jean). — Contribution à la mise au point de l'analyse immunochimique par diffusion........ 730
Schaal (Robert). — Nouvelles méthodes cryométriques et potentiométriques de mesure des très faibles constantes d'ionisation 717
Schaal (Robert). — Fonction d'acidité dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine 784
Schaal (Robert). — Applications de la fonction d'acidité des mélanges d'eau et d'éthylènediamine........ 796
Sebban (Jeanne). — Voir *Chapiro (Adolphe)* 688
Serre (Josiane). — Recherches théoriques sur les composés acétyléniques. III. Les transitions spectrales de l'acétylène et de ses homologues supérieurs 331
Sicard (Adrien). — Voir *Pannetier (Guy)* 347
Simonot (Mlle Y.). — Voir *Dognon (A.)* 486
Stein (Gabriel). — Réductions par irradiation de solutions aqueuses 633
Sutton (J.). — Voir *Draganic (J.)* 327
Taurel (Mlle Lucienne). — Voir *Chapelle (Jean)*........ 307
Ter Minassian-Saraga. — Contribution à l'étude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides........ 80
Ter Minassian-Saraga (Mme Lisbeth). — Etude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides. II. Adsorption des solutions d'acide laurique. Vérification de l'équation de Gibbs 99
Ter Minassian-Saraga (Mme Lisbeth). — Etude de l'absorption et de la désorption aux surfaces liquides. III. Désorption des couches monomoléculaires 181
Ter Minassian-Saraga (Lisbeth). — Voir *Zutrauen (Hermann A.)* 353
T mmermans (M. J.) et Hennaut-Roland (Mme). — Travaux du bureau international d'étalons physico-chimiques. IX. Etude des constantes physiques de vingt composés organiques........ 223
Traynard (Ph.). — Voir *Charuel* 441
Venet (Mlle A.) et Pouradier (J.). — Echanges des ions argent entre du bromure d'argent et une solution de bromure alcalin saturée en argent 779
Vermeil (C.). — Effets accélérateurs ou inhibiteurs des hydrocarbures en solution aqueuse sur l'oxydation de $FeSO_4$ par les rayonnements ionisants 587
Vouaux (Paul). — Voir *Bernanose (Paul)* 509
Walisch (W.). — Voir *Dubois (J. E.)* 774
Watelle (Mme G.). — Voir *Doucet (Y.)* 65
Weiss (Joseph). — Effets chimiques dus à l'excitation par les électrons secondaires produits par les rayonnements ionisants 539
Wilkinson (R. W.) et Williams (T. F.). — Etude partielle de la décomposition par radiolyse des phosphates monoalcoyliques en solution aqueuse........ 600
Williams (T. F.). — Voir *Wilkinson (R. W.)* 600
Yon (Jeannine). — Action du calcium sur l'hydrolyse trypsique de la lactoglobuline........ 411
Yon (Jeannine). — Action de l'ammonium et de quelques autres cations sur l'hydrolyse trypsique de la lactoglobuline. 452
Zutrauen (Hermann A.) et Ter Minassian-Saraga (Lisbeth). — Application de l'équation de Gibbs aux produits ionisés 353